

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Fenómenos cinéticos y morfológicos inducidos por la  
geometría del aporte en el crecimiento de cristales a partir  
de soluciones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Manuel Prieto Rubio**

DIRECTOR:

**José Luis Amorós**

**Madrid, 2015**

T18

BIBLIOTECA UCM



5303793461

R.T42

Manuel Prieto Rubio

FENOMENOS CINETICOS Y MORFOLOGICOS INDUCIDOS POR LA GEOMETRIA DEL  
APORTE EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES A PARTIR DE SOLUCIONES.

Memoria presentada para la obtención del grado de Doctor  
en Ciencias Geológicas.

Bajo la dirección del Prof. Dr. J.L. Amorós.

X531154709

Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense.

Madrid - 1982.

A los hijos de Saturno  
en la esperanza de un  
Zeus liberador.

## AGRADECIMIENTOS.

Con la mitificación de las Matemáticas y de la Física que nos caracteriza a la mayoría de los que hemos recibido una formación naturalista, sólo por casualidad podría haberme metido en "esto". La casualidad fué el Prof. J.L. Amorós y a estas alturas no se si perdonarselo. Lo que siempre le agradeceré es, entre otras muchas sugerencias, la que me ha permitido acercarme, sin complejos, a este campo:

...."Toda expresión matemática que no sea traducible a una frase es mentira".

Los asistentes a las "reuniones de los viernes" me han aportado numerosas ideas surgidas al calor de los debates, algunos relativos a capítulos de esta Tesis.

Mis compañeros Juan Manuel, Juan Luís, Isabel, Victoria y Alberto me ayudaron en muchos aspectos de mi trabajo, pero sobretudo con su presencia.

Mis contertulios apasionados del "colectivo comedor", en especial Alfonso y Luís de Fal (biólogos ellos), me han ofrecido sus reflexiones sobre metodología y Filosofía de la Ciencia, además de buenos ratos de ocio.

María escribió a máquina miles y miles de folios.

INDICE	Página
I. INTRODUCCION: OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	1
II. TECNICA DE CRECIMIENTO EN SOLUCION POR CONVECCION ARTIFICIAL.....	9
II.1. Fundamentos generales de las Técnicas de Crecimiento a - partir de soluciones.....	10
II.2. Fundamentos y antecedentes de la Técnica de convección ar tificial.....	12
III. EXPERIMENTAL: MATERIALES Y METODOS.....	16
III.1. Dispositivos de crecimiento de cristales.....	17
III.2. Técnicas auxiliares de caracterización.....	24
IV. ASPECTOS CINETICOS DEL CRECIMIENTO CRISTALINO A PARTIR DE SOLU- CIONES.....	25
IV.1. Introducción.....	26
IV.2. Subprocesos del crecimiento cristalino en solución.....	27
IV.3. Procesos de Superficie.....	31
IV.3.1. Dos tipos de modelos.	
IV.3.2. Modelos de nucleación bidimensional.	
IV.3.3. Modelos de escalón continuos.	
IV.4. Procesos de difusión de volumen.....	38
IV.4.1. Supuestos básicos.	
IV.4.2. Difusión de volumen y de superficie asociadas.	
IV.4.3. Difusión de volumen y de superficie en serie.	
IV.4.4. Leyes empíricas para la difusión de volumen. Mode los de química industrial.	
IV.5. Influencia de la difusión de volumen en las velocidades de crecimiento cristalino.....	47
IV.5.1. Los procesos de superficie y de volumen como pará metros controladores de la velocidad de crecimiento.	

IV.5.2.	Velocidades de crecimiento, sobresaturación y <u>difusión</u> de volumen.	
IV.6.	Estimación de la cinética de difusión de volumen.....	54
IV.6.1.	Cuatro métodos generales.	
IV.6.2.	Cinética de disolución.	
IV.6.3.	Curvas $V_c - V_s$ para $V_s$ .	
IV.6.4.	Leyes potenciales empíricas.	
IV.6.5.	Expresiones configuracionales.	
Notas IV.....		60
V.	GEOMETRIA DEL APORTE: EXPRESIONES CONFIGURACIONALES DE LA CINETICA DE DIFUSION DE VOLUMEN.....	62
V.1.	Introducción.....	63
V.2.	Planteamiento general.....	65
V.3.	Transporte por difusión.....	68
V.3.1.	La difusión en la literatura de crecimiento <u>cristalino</u> .	
V.3.2.	Expresiones generales del flujo difusivo.	
V.3.3.	Difusión ordinaria en el sistema soluto-solvente.	
V.4.	Transporte por convección.....	82
V.4.1.	El problema hidrodinámico.	
V.4.2.	Régimen hidrodinámico global.	
V.4.3.	Cuantificación de la convección.	
V.4.4.	Flujo convectivo paralelo a una interfase plana.	
V.4.5.	Flujo convectivo perpendicular a una superficie plana.	
V.4.6.	Hidrodinámica y transferencia de masa.	
V.4.7.	Flujo convectivo-difusivo paralelo a una superficie plana.	

V.4.8. Flujo convectivo-difusivo perpendicular a una superficie plana.

V.4.9. Transferencia de masa a caras en posición de sombra.

V.5. Conclusión: Anisotropía en el aporte a caras homólogas..... 111

Notas V..... 115

## VI.. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL CRECIMIENTO CRISTALINO EN CONDICIONES

HIDRODINAMICAS DEFINIDAS..... 118

VI.1. Introducción..... 119

VI.2. Curvas  $V_c - V_s$  para caras con diferentes orientación respecto al flujo..... 121

VI.2.1. Experimental y "modus operandi".

VI.2.2. Resultados.

VI.3. Contrastación teoría-experimento a partir de las curvas  $V_c - V_s$ .. 137

VI.3.1. Aspectos cinéticos no configuracionales: Control de -  
integración de superficie y de difusión de volumen.

VI.3.2. Aspectos cinéticos configuracionales.

VI.4. La anisotropía del aporte en la cinética de disolución..... 143

VI.4.1. Fundamentos y experimental.

VI.4.2. Contrastación entre las curvas  $V_c - V_s$  y  $V_D - V_s$ .

VI.4.3. Estimación de la difusión de volumen.

VI.5. Extrapolación de las conclusiones a geometrías de aporte análogas..... 154

Notas VI..... 157

VII. MORFOLOGIAS INDUCIDAS POR LA GEOMETRIA DEL APOORTE..... 159

VII.1. Introducción..... 160

VII.2. Influencia de la configuración de flujo en la morfología global del cristal..... 161

VII.3. La anisotropia del aporte como generadora de inclusiones, macroescalones, cristales huecos y otras imperfecciones.....	175
VII.3.1. Generación de inclusiones líquidas en la región de "fluído muerto" de un cristal que crece en un medio convectivo.	
VII.3.2. Cristales huecos, tolvas y formas en "T" generadas por la anisotropia del aporte.	
VII.3.3. Interpretación de las morfologías inducidas en base al modelo teórico.	
VII.4. Criterios de interpretación morfológica.....	197
Notas VII.....	199
VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	201
Lista de Símbolos empleados.....	209
BIBLIOGRAFIA.....	217



I. INTRODUCCION; OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.

"Las formas son las rúbricas  
de las cosas".

Goethe

Las principales teorías dinámicas de crecimiento de cristales en solución, describen los procesos de superficie partiendo de la existencia de una sobresaturación constante justo sobre la superficie del cristal. En estos modelos, deducidos para el crecimiento desde una fase de vapor, el transporte de moléculas de soluto se asume como suficientemente alto - para suplir todas las unidades cristalinas que se van incorporando a la cara.

Sin embargo, en la mayoría de los procesos de crecimiento, la influencia de la difusión de unidades cristalinas, a través del - líquido, hasta el cristal (difusión de volumen), no puede ser despreciada. El crecimiento va asociado a un flujo de material y de calor al que se opone una resistencia.

La compleja interrelación entre los procesos de superficie y los procesos de difusión de volumen es la causa de que, en la bibliografía, se empleen a menudo leyes empíricas para la difusión de volumen. - Estas leyes, que son simples inducciones de los hechos experimentales, tienen indudable utilidad para los "crecedores industriales de cristales", pero conceptualmente dicen muy poco de los complejos fenómenos que el crecimiento de un cristal lleva asociados.

Cuando la difusión de volumen es el paso más lento del proceso de crecimiento, la geometría del aporte tiene unas implicaciones cinéticas y morfológicas, a escala de individuo cristalino.

La estimación de la difusión de volumen, mediante expresiones que partan de la configuración de flujo específica que se toma en consideración, permite obtener modelos conceptualmente más relevantes, a - la hora de estudiar la génesis de las morfologías e imperfecciones inducidas.

Las limitaciones de esta vía residen en que sólo es posible llegar a expresiones configuracionales para geometrías de aporte sencillas. Su ajuste cuantitativo es lógicamente menor que el de las leyes empíricas, pero proveen un modelo teórico que trasciende lo cuantitativo, pues implica el establecimiento de los mecanismos íntimos de transporte en las proximidades del cristal, es decir, un criterio genético y evolutivo.

Aunque el cuerpo de la presente Tesis lo constituye el estudio de los fenómenos morfológicos y cinéticos inducidos por la geometría del aporte, sería deshonesto por nuestra parte plantear que este fue el punto de partida de la investigación. En efecto, no partimos de un problema sino de una técnica. Recordando la metáfora de "la puerta y la llave", podríamos decir que en principio no teníamos una puerta que abrir (un problema), sino una llave (una técnica) con la que intentar abrir alguna puerta.

Partimos pues de la puesta a punto de una técnica de crecimiento de cristales por convección forzada. Evidentemente, poner a punto una técnica no significa simplemente diseñar un aparato que "funcione", es necesario además estudiar la influencia que tienen en el crecimiento cristalino los parámetros que esa técnica permite controlar. En general los "crecedores de cristales" dirigen esa puesta a punto en el sentido de una optimización del crecimiento cuantitativa y cualitativamente. Es decir, se trata de conseguir un material lo más limpio, homogéneo y libre de dislocaciones posible, en un mínimo tiempo (a la mayor velocidad de crecimiento). Nuestra formación naturalista nos hizo sin embargo tomar un camino diferente: huímos de lo óptimo y nos centramos en lo "curioso".

El estudio de la influencia de la variable más específica de la técnica, la convección, nos llevó a unas primeras conclusiones.

nes (Prieto y Amorós, 1978): En determinadas condiciones, la velocidad de crecimiento de caras homólogas (cristalográficamente equivalentes), de un mismo - cristal, depende de su orientación respecto al flujo convectivo.

A partir de esta observación el trabajo se centró, por un lado, en la determinación de las condiciones en que estos hechos suceden, y por otro, en el estudio de los mecanismos íntimos de transporte que dan lugar a estas diferencias en la velocidad de crecimiento. De este modo, se llega a un modelo teórico y a unas expresiones configuracionales de la velocidad de crecimiento. La validez del modelo se contrasta experimentalmente, a nivel cuantitativo y cualitativo para diferentes sustancias.

Simultaneamente se estudian las morfologías, estructuras de superficie e imperfecciones generadas en los procesos de crecimiento dentro de estas condiciones. La explicación de estas observaciones, en base a los mecanismos de crecimiento postulados teóricamente, permite una nueva contrastación del modelo teórico: La convección, cuando el régimen de flujo es laminar y en condiciones de control del crecimiento por la difusión de volumen, da lugar a un "aporte anisótropo" de consecuencias cinéticas y morfológicas.

Como consecuencia, surge la "tentación" de dar la vuelta a los planteamientos y postular unas condiciones determinadas de crecimiento, para un cristal que presente morfologías asimilables a las observadas experimentalmente en esas condiciones. Las extrapolaciones, sin embargo, son siempre peligrosas, y han de hacerse con grandes prevenciones. Una formulación rigurosa de este tema requiere ampliar las conclusiones a otros sistemas, agrupando los resultados, un poco a la manera de Leonardo (1), no por sus causas - sino por sus formas.

Con esta perspectiva, se estudiaron las implicaciones morfológicas de condiciones de aporte de diferente significado físico, pero geometría análoga (convergencia en la forma de las causas). Al mismo tiempo se analizaron algunos casos de convergencia morfológica de cristales crecidos a partir de sistemas con geometrías de aporte diferente (convergencia en la forma de los efectos). Del estudio se desprende que la convergencia en la forma de las causas implica una convergencia en la forma de los efectos, pero el recíproco no es cierto: La presencia de una determinada morfología no es, en general, criterio suficiente para establecer las condiciones de crecimiento de un cristal problema.

La estructura de la presente Tesis reproduce en cierta manera el proceso cronológico de la investigación.

En los capítulos II y III se abordan los fundamentos, características y parámetros que permite controlar el dispositivo experimental empleado.

Una revisión de las Teorías dinámicas de crecimiento de cristales está recogida en el capítulo IV. La necesidad de esta síntesis (aparte de la seguridad que da siempre referirse al "paradigma dominante" (2)), responde fundamentalmente a que no se puede sacar de contexto la influencia del transporte en volumen en la morfología y velocidades de crecimiento. El transporte en volumen no es un fenómeno "aislable", sino sólo un fenómeno más, que a veces, se hace determinante. La estimación de la cinética de difusión de volumen, a partir de la configuración de flujo, se sitúa así como uno de los métodos posibles, que se escoge aquí por su relevancia conceptual.

En el capítulo V, a partir de experiencias de visualización de flujo, se define la evolución que sufren los regímenes hidrodinámicos.

námicos, en nuestro sistema experimental, con la velocidad de la solución. Mediante la teoría de Dinámica de fluídos y transferencia de masa, se llega a unas expresiones configuracionales de la velocidad de crecimiento, en función de la orientación de las caras respecto al flujo convectivo laminar. Estas expresiones son el resultado de la consideración de unos mecanismos íntimos de transporte, en las proximidades de la cara que crece. En su conjunto el capítulo V define el modelo teórico del que se hablaba anteriormente.

En el capítulo VI se realiza un estudio experimental de la cinética de crecimiento para cristales de diferentes sustancias, en función de la velocidad de la solución y de la sobresaturación. Se observan por separado caras homólogas con diferentes orientaciones respecto al flujo. Los datos se recogen en curvas  $V_C - V_S$  y  $V_C - \sigma_\infty$ . Del análisis de estas curvas se desprende el "cuestionario" que deberá "responder" el modelo teórico para que la contrastación sea positiva.

Mediante experimentos de cinética de disolución se alcanza un segundo nivel de contrastación. Con estos dos niveles, el ajuste teoría-experimento puede considerarse satisfactorio.

Finalmente las conclusiones se extienden a geometrías de aporte análogas, en sistemas libres de convección, con la consiguiente contrastación experimental. La visualización de la geometría del aporte se consigue, en este caso, por interferometría.

Las implicaciones morfológicas de la geometría del aporte, recogidas en el capítulo VII, no se restringuen a un medio convectivo. La generación de inclusiones, cristales huecos, tolvas, caras curvas, macroescalones y otras imperfecciones, por efecto de la geometría del aporte

sirve como un tercer nivel de contrastación del modelo teórico. El análisis - de estas formas y su interrelación sirve para plantearse criterios de interpre- tación morfológica y sus limitaciones.

Finalmente, en el capítulo VIII se hace un resumen de las conclusiones generales.

La estructura de la Tesis no sigue por tanto un - proceso inductivo. La hipótesis de partida (modelo Teórico) se contrasta con - los resultados experimentales y sus implicaciones; no se induce de ellos. Esta ausencia de inducción, que puede resultar chocante, es sin embargo general en ciencia. Hempel (1973) dice que las hipótesis siempre trascienden a los da- tos que quieren explicar, que no se inducen, sino que se inventan.

En la presente Tesis, la elaboración del modelo teórico está motivada por unos primeros datos experimentales, pero no se indu- ce de ellos. Por el contrario, se deduce de las teorías de crecimiento crista- lino, de dinámica de fluidos y transferencia de masa, recogiendo formulaciones previamente obtenidas por otros autores, y aplicándolas a unas geometrías de aporte concretas. La estructura de la Tesis refleja, por tanto, el proceso de investigación.

## Notas I.

- (1) "Leonardo da Vinci agrupa los fenómenos no tanto por relaciones de causa y efecto, sino por similitud de forma, es decir, por lo que en términos estructuralistas, denominaríamos isomorfismos. Leonardo parece partir de la hipótesis de que fenómenos con la misma forma deben ser estudiados conjuntamente, aunque provengan de campos tan dispares como la luz, la percusión, el sonido el magnetismo y el olor"...

..."Pero Leonardo hace algo todavía más sorprendente: detiene sus análisis al nivel de la forma, como dando a entender que es la forma en sí - la explicación última de cada fenómeno"... (Racionero, 1978).

- (2) "Las convicciones firmes anteriores a la investigación a menudo parecen - constituir una condición necesaria para lograr el éxito en las ciencias.. Normalmente el científico se dedica a resolver problemas, como el jugador de ajedrez, y la adhesión que induce la educación (científica) recibida - es lo que le proporciona las reglas del juego que se juega en su época.." (Kuhn, 1963).



II. TECNICA DE CRECIMIENTO EN SOLUCION POR CONVECCION  
ARTIFICIAL.

## 11.1. FUNDAMENTOS GENERALES DE LAS TECNICAS DE CRECIMIENTO A PARTIR DE SOLUCIONES.

El método de crecimiento de monocristales en solución, a temperaturas próximas a la ambiente, utiliza la propiedad que tienen - numerosas sustancias de disolverse en un solvente. Esta solubilidad, específica para el par soluto-solvente es, sobre todo, función de la temperatura y en grado menor de la presión. En general la solubilidad es creciente con la temperatura, pero puede ser constante o decreciente. El principio es establecer, a una temperatura dada, el equilibrio entre la solución y el cristal, y después desplazarlo lentamente, de tal forma que la fase sólida se desarrolle regularmente.

Este desplazamiento, que es la base de todos los métodos de crecimiento, se efectúa de diversas maneras, que se pueden reagrupar en cuatro (Ribet, 1972):

- Evaporación de solvente.
- Variación de temperatura.
- Enriquecimiento de la solución.
- Reacción química.

Los métodos de evaporación tienen el inconveniente de ser este un fenómeno difícilmente controlable. En efecto, la evaporación es función de numerosos parámetros, de los cuales algunos dependen de las condiciones exteriores; por ejemplo:

- Diferencia de temperatura entre la solución y el exterior.
- Presión atmosférica.
- Grado de humedad de la atmósfera para soluciones acuosas.

Los métodos por variación de temperatura presentan, asimismo, grandes problemas. En efecto, son muchas las propiedades físicas que varían con la temperatura: La sobresaturación, la difusión, la viscosidad, etc., propiedades que juegan un papel muy importante en los mecanismos de crecimiento. Otro inconveniente, común con los métodos de evaporación de solvente, es la limitación de materia susceptible de cristalizar.

En los métodos de crecimiento cristalino por enriquecimiento de la solución, el problema de la falta de control de estas variables se elimina. Por esta razón estos métodos son los más adecuados para un estudio cinético que pretenda contrastar formulaciones teóricas.

## 11.2. FUNDAMENTOS Y ANTECEDENTES DE LA TECNICA DE CONVECCION ARTIFICIAL.

Tanto la evaporación de solvente, como la variación de temperatura implican que el aporte de soluto al cristal creciente se realiza de una manera interna. Procede todo él de la solución madre a partir de la cual se desarrolla la nueva fase.

En los métodos de enriquecimiento, el aporte de soluto es externo. Se puede hacer crecer el cristal a temperatura y aporte de materia constante y no se impone límite a la cantidad susceptible de cristalizar.

El aporte de soluto se realiza por circulación de la solución.

Todas las técnicas basadas en este principio siguen el esquema de la figura 11.1. El sistema consta de dos zonas entre las que se establece una circulación. Ambas zonas se encuentran a unas temperaturas constantes y definidas. La temperatura  $T_2$ , de la zona de alimentación, es mayor que la temperatura  $T_1$ , de la zona de crecimiento, en todos los casos en que la solubilidad es creciente con la temperatura. Debido a esta diferencia, la solución procedente de A disuelve en B sólido y, al volver a A, cede el soluto en exceso al cristal en crecimiento.

La circulación puede efectuarse de dos maneras:

- Por simple gradiente térmico.
- Por medio de una bomba.

Este último caso es el que constituye la técnica de "convección artificial" o "convección forzada". El movimiento regulado en -

el medio precisa el uso de tres termostatos. Esto hace posible el control del transporte de masa, desde la zona de disolución al cristal creciente, y del calor transferido al sistema. La complejidad de los aparatos necesarios para sacar provecho completo de las posibilidades de este método, está completamente justificada por la exactitud y conveniencia del control y mantenimiento del nivel de sobresaturación, temperatura, composición del medio de cristalización y velocidad de renovación de la solución cerca del cristal creciente.

La sobresaturación global  $\sigma_{\infty}$  en la zona de crecimiento vendría dada por (Cardew et al, 1979):

$$\sigma_{\infty} = \frac{c_o(T_2) - c_o(T_1)}{c_o(T_1)} \quad [11.1]$$

donde

$c_o(T_1)$  = concentración de saturación a la temperatura  $T_1$  de la zona de crecimiento.

$c_o(T_2)$  = concentración de saturación a la temperatura  $T_2$  de la cámara de alimentación.

El control de  $T_1$  y  $T_2$ , básico en esta técnica, permite por tanto el conocimiento de  $\sigma_{\infty}$ . La regulación y medida del caudal de circulación permite estimar la velocidad de renovación de la solución en las proximidades del cristal, sin más que considerar la forma y dimensiones de la célula de cristalización.

La primera variante de un aparato de crecer cristales por este método, es descrita por Kryger y Wilke en 1910 (Petrov et al, 1969). Buckley (1951) y Wilke (ver Petrov et al, 1969) describen muchas otras variantes de este método.

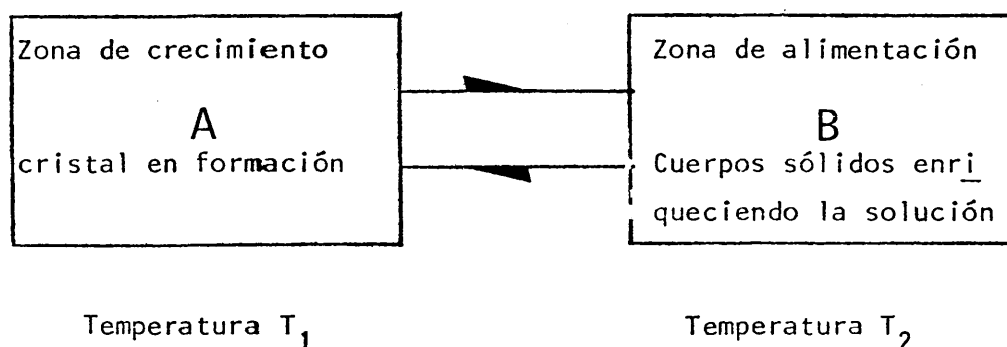


Figura. II.1. Fundamento de los métodos de crecimiento por enriquecimiento de la solución.

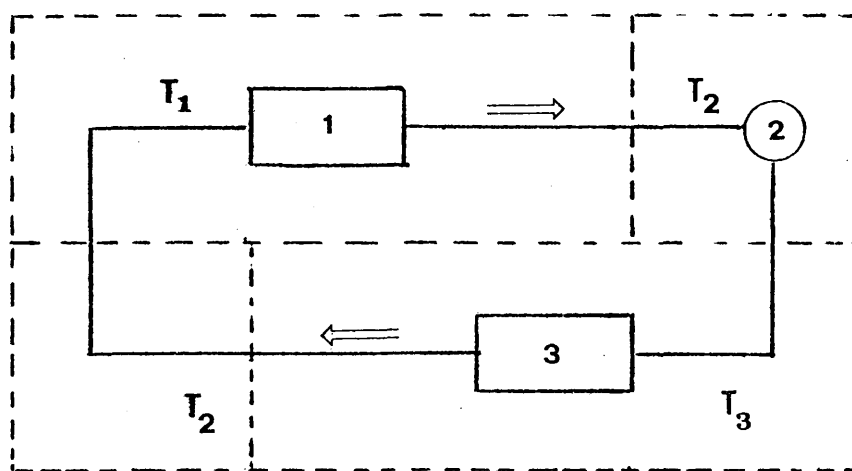


Figura. II.2. Diagrama esquemático de aparato de crecimiento de cristales por el método de convección artificial. (1) Cámara de cristalización. (2) Bomba. (3) Cámara de alimentación.  $T_1$ ) Termostato para sobreenfriamiento de la solución en la cámara de cristalización.  $T_2$ ) Termostato asegurando que la solución es calentada hasta la temperatura de saturación.  $T_3$ ) Termostato manteniendo la temperatura de saturación de la cámara de alimentación.

Las partes básicas, comunes a todos los aparatos usados en crecimiento de cristales por convección artificial, están descritas en la figura 11.2.

Petrov et al (1969) introducen además al aparato un sistema de filtros y absorbentes químicos para purificar la solución, así como un sistema de entrada y salida para evitar su envejecimiento por concentración de impurezas a lo largo del proceso. Otras variantes son utilizadas por Cartier (1957), Clontz et al (1972) y Rodríguez (1976,b).

III. EXPERIMENTAL: MATERIALES Y METODOS.



### III.1. DISPOSITIVOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES.

La técnica que se ha utilizado básicamente a lo largo de la presente Tesis, ha sido un aparato de crecimiento de cristales por convección forzada. Como elemento de contrastación se han realizado crecimientos en gota de solución (evaporación) y en geles (reacción química). Las semillas cristalinas se han obtenido por evaporación a temperatura y humedad relativa controladas.

El aparato de crecimiento es una variante, con peculiaridades específicas de la técnica anteriormente descrita (Prieto y Amorós 1981). La figura III.1 muestra un esquema de este aparato. En la figura III.2 se observa una vista general del mismo.

La solución se mantiene en la cámara de alimentación a una temperatura  $T_1$  constante. (Fig. III.3); esto se logra mediante un termómetro de contacto que actúa sobre una lámpara de infrarrojos. El empleo de esta fuente de calor radica en la ventaja de su pequeña inercia: prácticamente deja de llegar calor a la cámara en el momento en que el desconectador la apaga. Mediante un termómetro digital se obtiene una lectura más exacta de la temperatura ( $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ). El recipiente se mantiene constante en temperatura y concentración mediante un agitador magnético.

En la cámara de alimentación la solución ha de estar permanentemente saturada; por esta razón es necesaria la presencia continua de macrocristales en ella. De este modo, a medida que en la célula de crecimiento el cristal va desarrollándose, en la cámara de alimentación los cristales van disolviéndose, manteniéndose constante la sobresaturación. Los cristales en disolución han de ser lo suficientemente grandes para evitar que sean

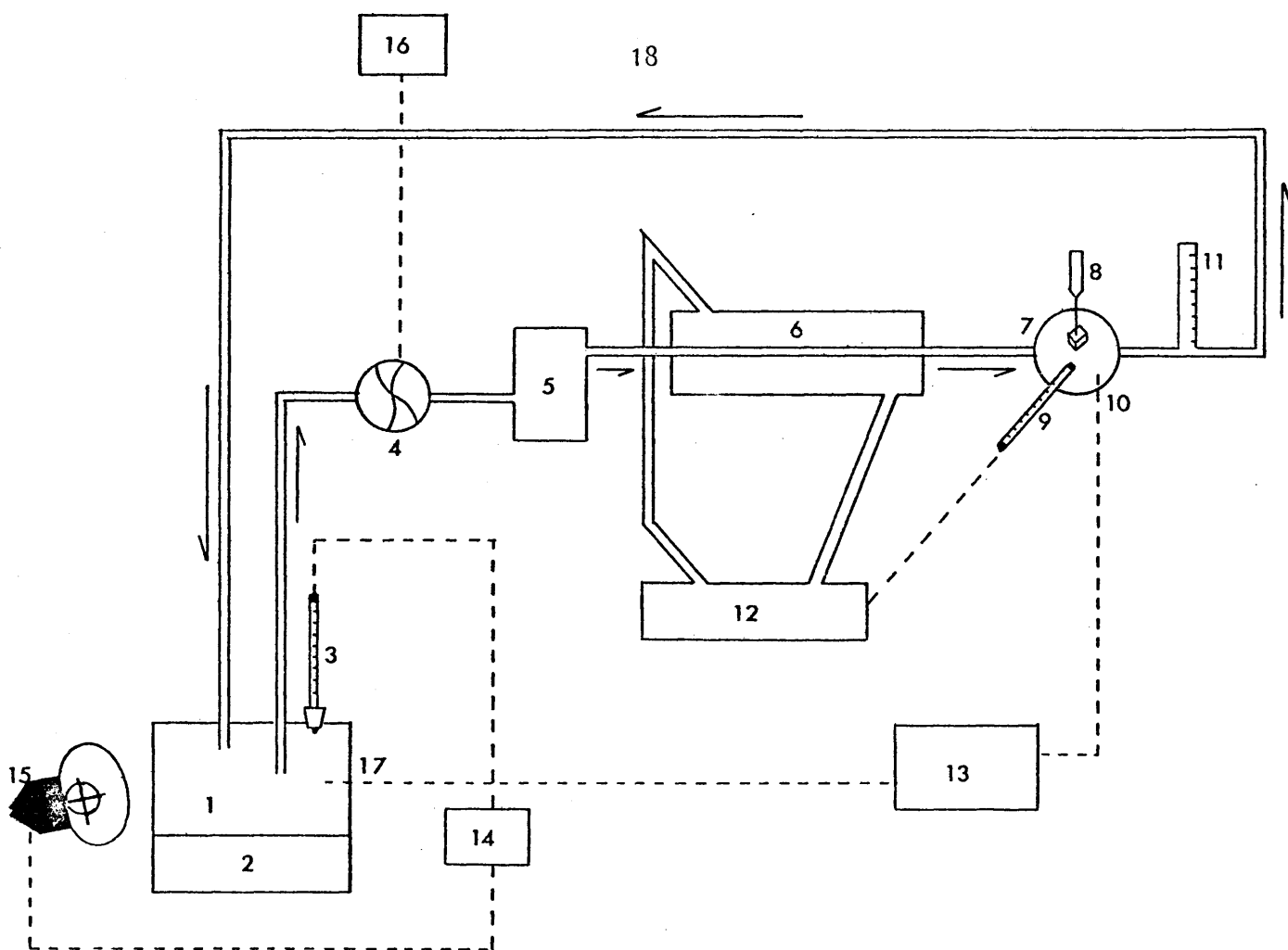


Figura. III.1. Esquema del aparato de cristalización. 1) Cámara de saturación. 2) Agitador magnético. 3) Termómetro de contacto. 4) Bomba. 5) Integrador de flujo. 6) Refrigerante. 7) Célula de crecimiento. 8) Soporte del germen. 9) Termómetro de contacto. 10) Termopar. 11) Rotámetro. 12) Termoregulador. 13) Termómetro digital. 14) Regulador. 15) Lámpara calefactora. 16) Reostato. 17) Termopar.

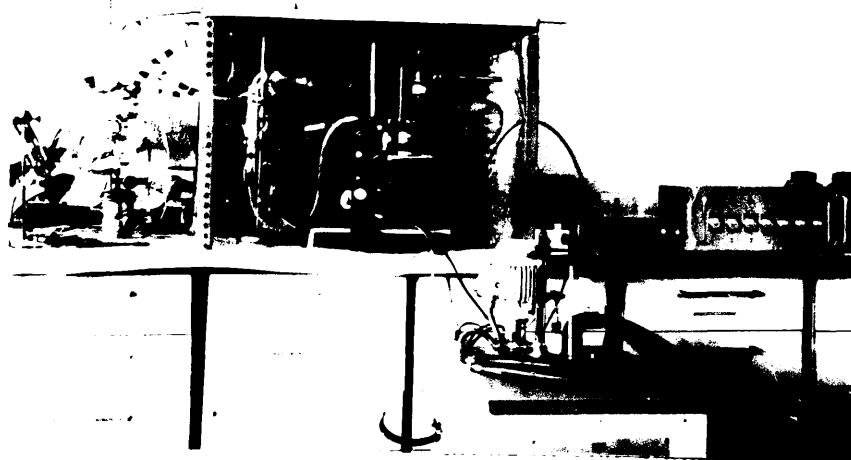


Figura. III.2. Vista general del aparato de cristalización.

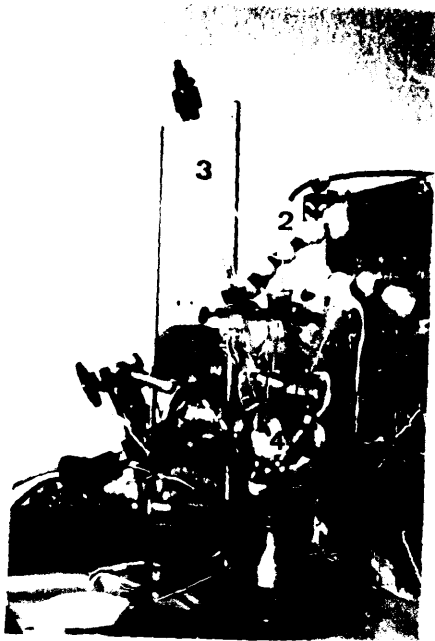


Figura. III.3.

- 1) Cámara de Alimentación.
- 2) Termopar.
- 3) Termómetro de contacto.
- 4) Lámpara calefactora.
- 5) Bomba.
- 6) Agitador magnético.

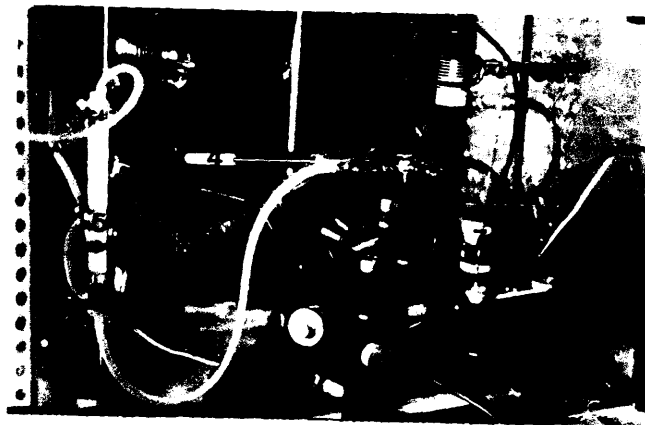


Figura. III.4. 1) Integrador de flujo. 2) Refrigerante. 3) Célula de cristalización. 4) Termopar. 5) Rotámetro. 6) Secador eléctrico. 7) Fotomicroscopio.

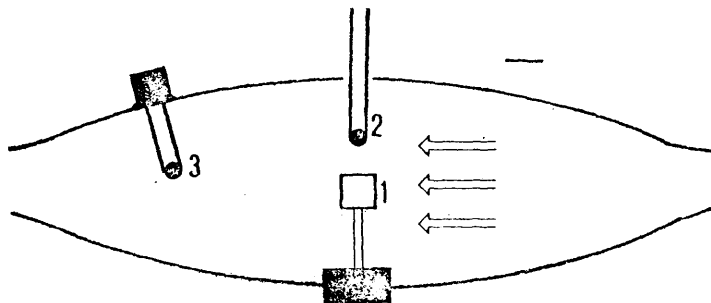


Figura. III.5. Esquema de la célula de cristalización. 1. Germen. 2. Sonda termométrica. 3. Termómetro de contacto.

absorbidos y pasen al circuito. En caso contrario se producirían centros de cristalización secundarios que afectarían al valor de la sobresaturación global.

La solución sale de la cámara de alimentación impulsada por una bomba. Debido al carácter peristáltico de la bomba, es necesario introducir un recipiente que integre el flujo, eliminando las pulsaciones de esta. La velocidad de la solución puede modificarse mediante un regulador electrónico conectado a la bomba. El caudal de solución se determina mediante un rotámetro (Fig. III.4).

La solución llega a la célula de crecimiento a través de un refrigerante. Este tiene la misión de mantener constante la diferencia de temperaturas  $T_1 - T_2$  entre la cámara de alimentación y la célula de crecimiento. Para ello se utiliza un termorregulador provisto de bomba, de tal forma que la refrigeración se controla en función de la temperatura que se desea obtener en la célula, mediante un termómetro de contacto conectado al termorregulador (Fig. III.4).

La célula de cristalización está acoplada sobre la platina de un fotomicroscopio. De este modo se puede seguir el crecimiento y determinar su velocidad mediante la toma periódica de fotografías. En la figura III.5 puede observarse un esquema de la célula de cristalización. Construida en vidrio posee cinco entradas diferentes, dos de las cuales permiten el paso del flujo. Las otras tres sirven para la introducción del soporte del germen, el termómetro de contacto que actúa sobre el termorregulador y la sonda de un termómetro digital. ( $\pm 0.005^\circ\text{C}$ ).

Una vez pasada la célula de cristalización, la solución vuelve a la cámara de alimentación cerrándose el circuito.

Las conexiones entre los cuerpos rígidos de vidrio utilizados se realizan mediante gomas de silicona. Excepto la cámara de alimentación y la bomba, el conjunto del aparato se encuentra aislado en una caja termostatada. La temperatura de esta caja se fija de forma que sea intermedia entre la de cristalización y la de alimentación. Como fuente de calor se utiliza un secador eléctrico cuyo funcionamiento está controlado por un termómetro de contacto. El secador, al mismo tiempo que produce calor, homogeniza la temperatura de la caja. Las conexiones entre los elementos que se hallan fuera de la caja termostatada, se aíslan mediante hilo de amianto y algodón.

El aparato permite controlar las siguientes variables:

- Temperaturas de saturación y cristalización, con una precisión de  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ .
- Sobresaturación global: conocidas las anteriores temperaturas,  $\sigma_{\infty}$  se calcula mediante la ecuación [11.1].
- Velocidad lineal de la solución. Conociendo el caudal y la sección eficaz de la célula de cristalización puede calcularse la velocidad lineal  $V_s$  de la solución en las proximidades del cristal.

Los gérmenes, a partir de los que crece el cristal, se han obtenido en un cristalizador por evaporación. Para conseguir buenas semillas es necesario evitar fluctuaciones bruscas de la temperatura y de la humedad relativa. Por esta razón, los cristalizadores se introducen en una cámara a temperatura y humedad relativa controladas. El control de temperatura se realiza mediante un secador eléctrico y un termómetro de contacto. La humedad relativa se modifica mediante unos orificios de tamaño regulable, que conectan la cámara con el exterior, y se mide con un higrómetro. La cámara va instalada

sobre una mesa antivibratoria para conseguir que el proceso transcurra por simple difusión.

El soporte de las semillas está constituido por - una aguja de acero inoxidable adherida a un tapón de vidrio esmerilado. Como - se verá más adelante, la posición que ocupan las caras cristalinas respecto a la dirección del flujo, tiene una influencia muy importante en el crecimiento. Por esta razón la colocación de los gérmenes en el soporte ha de ser metícu- sa.

Junto a estas técnicas de crecimiento, se han rea- lizado, para contrastar fenómenos concretos, experiencias de crecimiento por - evaporación de gotas de solución. También en algún caso se ha empleado la téc- nica de crecimiento de cristales por difusión a través de geles de sílice (Gar- cia-Ruiz, 1981).

### III.2. TECNICAS AUXILIARES DE CARACTERIZACION.

El proceso de crecimiento se observó mediante un fotomicroscopio de transmisión, adaptado a la célula de cristalización.

Las morfologías, defectos e inhomogeneidades de los cristales resultantes se estudiaron asimismo por microscopía óptica de transmisión y con una lupa binocular. La observación de escalones y estructuras de superficie se realizó mediante microscopía de reflexión. En algunos casos, el estudio de morfologías se llevó a cabo empleándose un microscopio electrónico de barrido.

La visualización de las líneas de equiconcentración fué posible empleando un microscopio interferométrico provisto de luz de Talio: La variación del índice de refracción de la solución con la concentración da lugar a una orientación de las bandas de interferencia según las líneas de equiconcentración.

Finalmente, para la cuantificación de la proporción de inclusiones en los cristales obtenidos se empleó un microscopio televisivo-cuantitativo microvideomat, con accesorios para luz transmitida. La técnica permite clasificar diferentes fases, existentes en una muestra, en función de su luminosidad (Lunar y Sierra, 1976). En el monitor de televisión, fases determinadas pueden aislarse del fondo de acuerdo con su matiz de gris, llegándose a obtener la proporción cuantitativa de cualquiera de ellas, respecto al total de muestra.



**IV. ASPECTOS CINETICOS DEL CRECIMIENTO CRISTALINO A PARTIR  
DE SOLUCIONES.**

#### IV.1 INTRODUCCION.

En el presente capítulo se hace una revisión de las teorías dinámicas de crecimiento de cristales que han alcanzado una relevancia significativa. Las razones para hacerlo son de diversa índole.

En primer lugar porque son raros los trabajos de síntesis. Diferentes escuelas abordan los mismos problemas desde ópticas diferentes y con soluciones también diferentes. Una visión global y ordenada lleva a la conclusión de que unas teorías no invalidan a otras, sino que todas son parciales y, por supuesto, provisionales. Todas ellas responden de los hechos de que se derivan, pero consideran sólo algunos de los parámetros y subprocesos que conlleva el crecimiento cristalino.

En la presente Tesis, sacar de contexto la influencia del transporte en volumen en la morfología y velocidades de crecimiento, podría inducir a error. El transporte en volumen no es un fenómeno "aislable", sino sólo un fenómeno más, que, a veces, se hace determinante.

Por otra parte, muchos de los fenómenos morfológicos y cinéticos que se presentan en nuestro trabajo experimental, tienen aquí su respuesta. Hemos creído más correcto remitir su explicación a un texto en el que todo sea coherente, que hacer mención de aspectos teóricos parciales a la hora de explicar cada resultado experimental.

Finalmente, nos daremos por satisfechos, si podemos ahorrar un trabajo de búsqueda y síntesis a quien quiera entrar, en un futuro, a trabajar en este campo, o necesite recurrir a él desde otros campos diferentes.

#### IV.2. SUBPROCESOS DEL CRECIMIENTO CRISTALINO EN SOLUCION.

El crecimiento cristalino es el fenómeno resultante de una situación de desequilibrio entre un cristal y el medio que le rodea. La condición fundamental, que asegura la posibilidad termodinámica del crecimiento es, por tanto, la existencia de un potencial químico entre la solución madre y el cristal.

No obstante, el crecimiento cristalino es un proceso complejo, que va acompañado de toda una serie de fenómenos que van a determinar su cinética (1).

En primer lugar, el crecimiento es un fenómeno de TRANSFERENCIA DE MASA, necesario para que se produzca el aporte de unidades de crecimiento al cristal. Sin embargo, al contrario de otros muchos procesos de transferencia de masa, donde sólo la difusión de volumen (transporte global) - determina la velocidad del proceso, en el crecimiento de cristales hay otra serie de fenómenos que pueden ser (en términos cinéticos) determinantes. Tales fenómenos son todos los relacionados con la INTEGRACION en el cristal de las unidades de crecimiento.

En el proceso de crecimiento pueden distinguirse, por tanto, varios subprocesos separados (al menos se necesita esta distinción para aproximarse a su comprensión). Van Rosmalen (1977) describe mediante un esquema estos subprocesos:

- Difusión de las unidades de crecimiento desde la masa de la solución hasta la superficie del cristal, como consecuencia de un gradiente de concentración.

- Difusión de las unidades cristalinas sobre la superficie del cristal hasta alcanzar un escalón de crecimiento.
- Difusión a lo largo de este escalón hasta entrar en un rincón de crecimiento (Kink Site).
- Si el crecimiento cristalino tiene lugar a partir de soluciones, las moléculas de soluto deben perder además sus cubiertas de solvente, al menos parcialmente.

Cada subproceso tiene asociada una barrera energética. Se puede hablar de barreras energéticas para la difusión de volumen, difusión de superficie y desolvatación. La figura IV.1 representa estas barreras para un caso general simple. Cada barrera viene caracterizada por una energía libre de activación:

- $\Delta G_{\text{vdif}}$ . Energía libre de activación necesaria para hacer un salto difusional en la solución.
- $\Delta G_{\text{desolv}}$ . Energía libre de activación necesaria para entrar en la capa de adsorción.
- $\Delta G_{\text{deads}}$ . Energía libre de activación necesaria para abandonar la capa de adsorción.
- $\Delta G_{\text{sdif}}$ . Determina el salto difusional desde un lugar de equilibrio sobre la superficie del cristal hasta otro próximo.
- $\Delta G_{\text{R}}$ . Determina la entrada de una unidad de crecimiento en un rincón de la superficie.

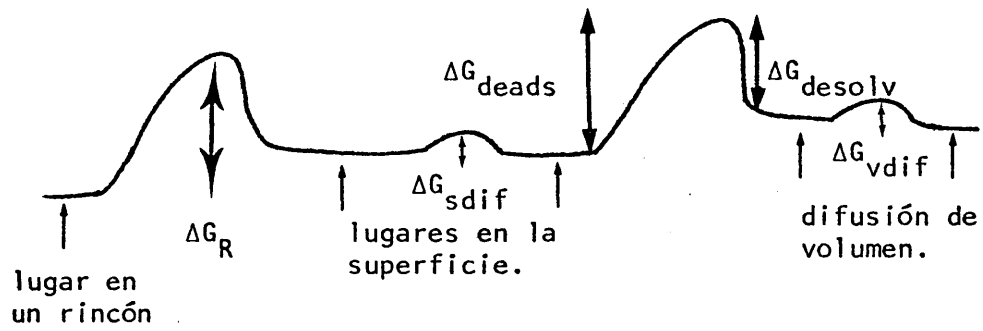


Figura. IV.1. Esquema de las barreras energéticas que deben sobrepasarse en orden a que una unidad de crecimiento pueda entrar en un rincón.

Todas estas barreras energéticas se traducen en TIEMPOS DE RELAJACION ESPECIFICOS PARA CADA SUBPROCESO, o lo que es lo mismo, en velocidades específicas. El hecho de que el paso más lento en cualquier reacción sea el que determina su velocidad, permite fijar un "parámetro principal" del proceso, y (mediante una minimización del resto de los factores que influyen en el crecimiento) establecer diferentes teorías en función del factor principal que controla el crecimiento.

Bennema (1976, 1974), haciendo una revisión de las diferentes teorías de crecimiento de cristales, señala que no hay una teoría unificada, sino un conjunto de teorías complementarias. Cada una de estas teorías es relativa a un aspecto del proceso de crecimiento cristalino. Distingue este autor entre teorías "estáticas" y "dinámicas", según atiendan a la morfología (Teoría de los P.B.C, etc..) o a la cinética de crecimiento. Van Rosmalen (IV.1) amplía este esquema, distinguiendo, dentro de las "Teorías dinámicas", - entre TEORIAS RELATIVAS A LOS PROCESOS DE SUPERFICIE y TEORIAS RELATIVAS A LOS PROCESOS DE DIFUSION DE VOLUMEN.

### IV.3. PROCESOS DE SUPERFICIE.

#### IV.3.1. Dos tipos de modelos.

La primera teoría cinética de crecimiento de cristales, sobre planos de baja energía, fué establecida por Volmer, Becker y Dörring con las importantes contribuciones de Stranski y Kossel (Lewis, 1980). Según esta teoría, el crecimiento sobre planos de baja energía tendría lugar a - partir de la formación de núcleos bidimensionales mayores que un tamaño crítico. La teoría predecía una fuerte dependencia entre la sobresaturación y la - formación de núcleos bidimensionales, así como una elevada sobresaturación crítica.

En 1949, en una reunión de la Sociedad Faraday, - Burton y Cabrera (1949) presentan los resultados de un reexamen de esta hipótesis. Redefinen las estructuras de equilibrio de superficie y solucionan el problema de la difusión de unidades cristalinas, dando las velocidades de unión - (attachment) (2) a agrupaciones (clusters) (3) o escalones. Con tales planteamientos, llegan a la conclusión de que, la sobresaturación crítica para la formación de núcleos bidimensionales, es menor que la expresada en base a la teoría de Volmer.

Sinembargo, muchos resultados experimentales, que implican una velocidad de nucleación despreciable, requieren una fuente alternativa de centros de crecimiento. Frank (1949) encuentra esa fuente en las dislocaciones helicoidales. Posteriormente Burton, Cabrera y Frank desarrollan - conjuntamente sus planteamientos en un artículo (B.C.F, 1951) que es sin duda alguna el más citado en el campo del crecimiento de cristales. El mecanismo de

crecimiento a partir de dislocaciones helicoidales fué rápidamente aceptado y las formulaciones de B.C.F. han sido usadas pródigamente (4).

Los procesos de superficie pueden ser descritos - por tanto mediante MODELOS DE NUCLEACION BIDIMENSIONAL y MODELOS DE ESCALON CONTINUO (a partir de dislocaciones helicoidales).

#### IV.3.2. Modelos de Nucleación bidimensional.

Los primeros conciernen a las teorías de nucleación bidimensional. La base de estas teorías, como se ha dicho, reside en la formación de núcleos bidimensionales, mayores que un tamaño crítico, sobre la superficie del cristal creciente. El crecimiento del cristal se produce a partir del desarrollo de estos núcleos.

Uno de estos modelos es el de NACIMIENTO y EXTENSION (Birth and Spread o Nuclei above Nuclei) (Rosmalen, 1977; Benema, 1974; Ohara et al., 1973). Dicho modelo se establece por simplificación, incorporando a la base común de todas las teorías de Nucleación bidimensional, una serie de asunciones (5).

Estos modelos se usan en conjunción con estudios de simulación por computador. Las simulaciones "Monte Carlo" proveen un modelo discreto, de "bloques" o "gas-red" (Van der Eerden et al., 1978). Desde estas simulaciones se pueden obtener curvas (Fig. IV.2) que relacionan la velocidad de crecimiento con la sobresaturación (de Haan et al., 1974). Dichas curvas - pueden ajustarse a la ecuación:

$$V_c = A \cdot \sigma^{5/6} \exp(-B/\sigma) \quad [IV.1]$$



donde

$$A = \left( \frac{2 \pi A' C_0}{3} \right)^{1/3} \frac{2x_s}{a} C' \quad [\text{IV.1,a}]$$

siendo

$$C' = D_s n_{s0} \Omega / x_s^2 \quad [\text{IV.1,b}]$$

y

$$B = \frac{1}{3} \pi \Gamma / K T \quad [\text{IV.1,c}]$$

En estas expresiones  $C_0$  es la fracción de superficie plana ocupada por unidades de crecimiento separadas,  $x_s$  la distancia media de difusión de una unidad de crecimiento absorbida sobre la superficie,  $a$  la menor distancia entre unidades de crecimiento,  $A'$  un factor empírico menor que la unidad,  $D_s$  el coeficiente de adsorción de superficie,  $n_{s0}$  el valor de equilibrio de la densidad de superficie de soluto,  $\Omega$  el volumen molecular en el cristal,  $\Gamma$  la energía libre de una unidad de crecimiento en un escalón,  $K$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Los resultados representados por la ecuación [IV.1] concuerdan con el modelo de "Nacimiento y Extensión". La figura IV.2 muestra una curva típica de polinucleación. A bajas sobresaturaciones no hay crecimiento, puesto que hay muy baja probabilidad de que se formen nuevos núcleos. Esto se debe a que núcleos menores que el tamaño crítico tienden a disgregarse.

### IV.3.3. Modelos de escalón continuo.

Como se ha dicho, en la práctica, a bajas sobresa-  
turaciones hay crecimiento y la explicación de este fenómeno requiere una fuen-  
te alternativa de centros de crecimiento. El modelo B.C.F. (1951) de "escalón  
continuo" (llamado así por contraposición al modelo discreto de Monte Carlo),  
postula un mecanismo de crecimiento espiral. Según este modelo, las superficies  
crecen por adicción de unidades de crecimiento a rincones (Kink sites) situa-  
dos en una secuencia infinita de escalones equidistantes. La fuente de escal-  
ones es una dislocación helicoidal. Se asume que, en una región lejana respec-  
to al punto de emergencia de la dislocación, los escalones pueden ser conside-  
rados paralelos y equidistantes. El crecimiento ocurre mediante un mecanismo -  
de difusión de superficie. En el tratamiento B.C.F. del problema, se distinguen  
cuatro tiempos de relajación:

$$\tau_{\text{desolv}}, \tau_{\text{deads}}, \tau_{\text{sdif}} \text{ y } \tau_R$$

que son, respectivamente, los tiempos de relajación para entrar en la capa de  
adsorción, para dejarla, para hacer un salto difusional sobre la superficie y  
para entrar en los rincones de los escalones.

Bajo estos supuestos, aplicando las leyes de Fick  
de la difusión, se llega a una expresión de la relación entre la velocidad de  
crecimiento y la sobresaturación:

$$V_c = C(\sigma^2/\sigma_c) \tanh \sigma_c/\sigma \quad [\text{IV.2}]$$

donde los parámetros  $C$  y  $\sigma_c$  son dados por:

$$C = \zeta D_s n_{s0} \Omega / x_s^2 \quad [IV.2,a]$$

$$\sigma_c / \sigma = 1/2 x_s \quad \text{con} \quad \sigma_c = 9.5 \Gamma a / s K T x_s \quad [IV.2,b]$$

aquí  $s$  está determinado por el número de espirales cooperantes y  $\zeta$  es el factor de retardo (retardation factor):

$$\zeta = \left[ 1 + (D_s \tau_k / a x_s) \tan(1/2 x_s) \right]^{-1} \quad [IV.2,c]$$

La figura IV.3 representa la relación entre la velocidad de crecimiento y la sobresaturación para el modelo B.C.F. para  $\zeta=1$ . Para bajas sobresaturaciones ( $\sigma \ll \sigma_c$ ), de la ecuación [IV.2] resulta:

$$V_c = C \sigma^2 / \sigma_c \quad [IV.3]$$

que coincide con el tramo parabólico de la curva IV.3.

Para altos valores de  $\sigma (\sigma \gg \sigma_c)$  la ley resultante es lineal:

$$V_c = C \sigma \quad [IV.4]$$

El cambio desde la ley parabólica a la lineal, - por incremento de la sobresaturación, es gradual.

De todo lo anterior se desprende que a bajas sobresaturaciones hay crecimiento, en contraste con el modelo de Nacimiento y Extensión. Experimentalmente, la determinación de la velocidad de crecimiento, a

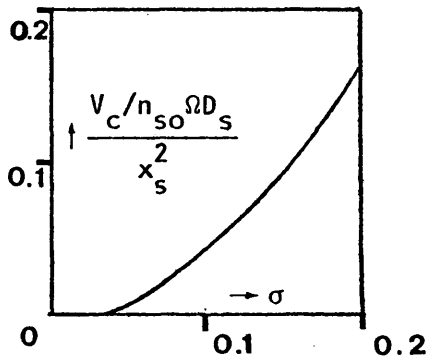


Figura. IV.2. Relación entre la velocidad de crecimiento  $V_c$  y la sobresaturación global en el caso del modelo de "Nacimiento y extensión" [ $A=C'$  y  $B=0.1$ ] (según Van Rosmalen (IV.1)). pag. 5.

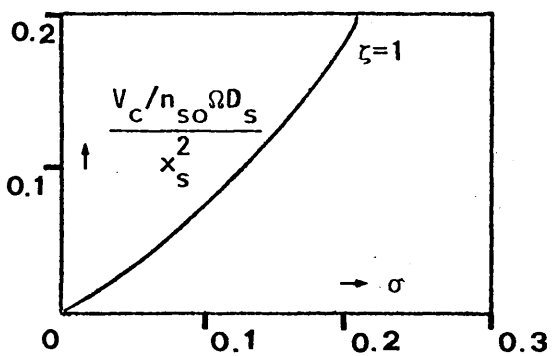


Figura. IV.3. Relación entre la velocidad de crecimiento  $V_c$  y la sobresaturación global en el caso del modelo - B.C.F. (según Van Rosmalen (IV.1), pag 8).

muy bajas sobresaturaciones, da una información que permite discriminar si el modelo B.C.F puede aplicarse, ya que, como se ha dicho, el de Nacimiento y Extensión da un "rango muerto".

Estrictamente hablando, la teoría de B.C.F. contempla el caso de un conjunto de escalones paralelos y equidistantes. De cara a una generalización, Gilmer y Van Rosmalen (1977) investigan mediante simulación por experimentos de computador, la influencia que tienen las desviaciones de la equidistancia de un tren de escalones, incluyendo además el efecto "Schowoebel" (6).

#### IV.4. PROCESOS DE DIFUSION DE VOLUMEN.

##### IV.4.1. Supuestos básicos.

Tanto el modelo "B.C.F" como el de "Nacimiento y Extensión", describen los procesos de superficie partiendo de la existencia - de una sobresaturación constante justo sobre la superficie del cristal. En estos modelos, deducidos para el crecimiento desde una fase de vapor, el Transporte de moléculas de soluto se asume como suficiente alto para suplir todas las unidades cristalinas que se van incorporando a la cara. La sobresaturación en la superficie del cristal es considerada, por consiguiente, igual a la sobresaturación global  $\sigma_{\infty}$  de la solución.

Sin embargo, en la mayoría de los procesos de - crecimiento, la influencia de la difusión de unidades de crecimiento, a través del líquido, hasta el cristal (difusión de volumen), no puede ser despreciada. El crecimiento va asociado a un flujo de material y de calor al que se opone una resistencia.

Para resolver el problema desde un punto de vista teórico, la RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA se asume como equivalente a una CAPA LIMITE DE DIFUSION de espesor  $\delta$  (7).

La figura IV.4 ilustra la variación de la concentración y la temperatura con la distancia a una cara cristalina, para el caso de crecimiento a partir de soluciones (Lewis, 1980, pag. 57). El planteamiento del problema se refiere a un cristal que crece a partir de una solución sobresaturada con una concentración  $c_{\infty}$  (fracción de masa) y una temperatura  $T_{\infty}$ .

En primer lugar, el calor latente liberado en las caras crecientes eleva la temperatura sobre ellas hasta  $T_i$ , que es más alta - que  $T_\infty$ , lo que implica una variación correspondiente de la concentración de - equilibrio  $c_0$ . En el crecimiento en solución esta variación es sin embargo muy pequeña.

En segundo lugar, hay un gradiente de concentración asociado con la difusión de volumen de soluto, desde la solución hasta - la cara creciente. La concentración decrece con este gradiente desde  $c_\infty$  hasta  $c_{int}$  en la interfase. La magnitud de la "caída de difusión de volumen",  $\Delta c_{dv} = c_\infty - c_{int}$  es proporcional a la velocidad de crecimiento y depende del coeficien - te de difusión de volumen y de la agitación. La distancia efectiva a la que - ocurre esta caída corresponde al espesor  $\delta$  de la llamada capa inagitada (unstirred Layer) o capa límite de difusión. La diferencia de concentración  $\Delta c_{i0} = c_{int} - c_0(T_{int})$  es la sobresaturación asociada con los fenómenos de adsorción, migración y captura en la superficie cristalina, es decir, con los procesos - de superficie.

Partiendo de estas asunciones, el Tratamiento Teó - rico cuantitativo del problema implica la solución de la ecuación de la conti - nuidad para el flujo de crecimiento que relaciona  $\Delta c_{dv}$  y  $\Delta c_{i0}$ . La difusión de unidades de crecimiento a una superficie cristalina y sobre la superficie has - ta los rincones de un escalón, viene determinada por la siguientes ecuaciones diferenciales parciales (Van Rosmalen et al., 1975):

-Ecuación de Laplace para el campo de difusión de volumen:

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} = 0 \quad , \quad y > 0 \quad [IV.5]$$

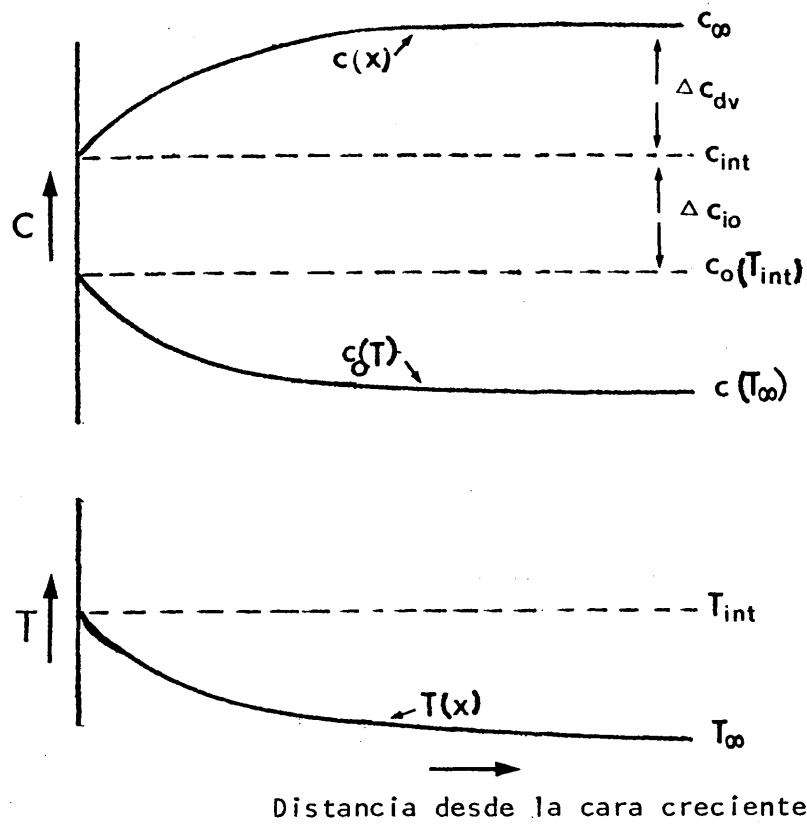


Figura. IV.4. Variación de la concentración y la temperatura con la distancia a una cara cristalina creciendo en solución.

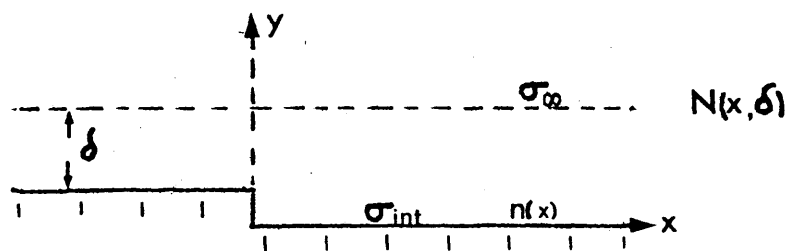


Figura. IV.5. Condiciones límite para un escalon en la superficie de un cristal.



-Ecuación de la continuidad para la superficie del cristal:

$$D_s \frac{d^2 n}{dx^2} + D_v \frac{\partial N}{\partial y} \bigg|_{y=0} = 0, \quad x \neq 0 \quad [IV.6]$$

-Flujo medio de unidades de crecimiento que entran a un elemento de su perficie desde una solución sobresaturada:

$$D_v \frac{\partial N}{\partial y} \bigg|_{y=0} = \left( \frac{D_v}{\Lambda} \right) N \bigg|_{y=0} - \frac{\eta}{\tau_{dec ds}}, \quad y=0 \quad [IV.7]$$

Siendo

$N(x,y)$  densidad de soluto en volumen

$n(x,y)$  densidad de soluto en superficie (densidad de adunidades).

$D_v$  coeficiente de difusión de volumen

$\Lambda = a \tau_{desolv} / \tau_{vdif}$

Diferentes autores han desarrollado modelos que tienen en cuenta tanto la difusión de superficie como la de volumen, dando expresiones de la velocidad de crecimiento. Lo expuesto constituye, no obstante, la base comúnmente aceptada en la que se apoyan estos modelos.

#### IV.4.2. Difusión de volumen y de superficie asociadas.

Gilmer, Ghez y Cabrera (1971) sugieren un modelo en el que la difusión de volumen y de superficie son tratadas conjuntamente para un escalón y para una serie de escalones paralelos sobre una superficie. Estos autores usan las ecuaciones diferenciales parciales [IV, 5, 6 y 7] y las condiciones límite que se reflejan en la figura IV.5. Los escalones se consideran como sumideros lineales ("linear sinks") en los cuales el flujo de unidades de crecimiento desaparece. La sobresaturación  $\sigma_\infty$  es constante a una distancia  $\delta$  de la superficie del cristal. Se asume un campo de concentración si-

métrico respecto a cada escalón. La velocidad de crecimiento, obtenida por este tratamiento, viene dada por la expresión:

$$V_c = \frac{\sigma_{\infty} N_0 \Omega D_v}{\Lambda} \left[ 1 + \frac{\delta}{\Lambda} + \frac{\Lambda_s l}{x_s^2} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_i + b \operatorname{tang}(A_i \delta / x_s)}{A_i (A_i^2 + b A_i \operatorname{tang}(A_i \delta / x_s + 1))} \right]^{-1} \quad [IV.8]$$

con  $A_i = 2\pi x_s i / l$ .  $N_0$  es el número de equilibrio de unidades de crecimiento de soluto en el volumen de la solución,  $\Lambda_s$  es un coeficiente fenomenológico ( $\Lambda_s = \frac{1}{2} a \tau_R / \tau_{sdif}$ ) que describe la cinética de un cambio de partículas entre un escalón y la capa de adsorción.  $b = x_s / \Lambda$  representa la relativa importancia de la distancia media de difusión ( $x_s$ ) de una unidad de crecimiento adsorbida sobre la superficie.  $\Lambda$  está relacionado con la distancia libre media recorrida en el volumen.

Van Rosmalen et al. (1975) contrasta la magnitud de  $b (= x_s / \Lambda)$ , partiendo de las curvas  $V_c(\sigma)$  a diferentes temperaturas de cristalización. Desde estos datos experimentales llega a la conclusión de que, en la inmensa mayoría de los casos de crecimiento en solución,  $b \ll 0.1$ . Por otra parte, desde los cálculos de Gilmer, Ghez y Cabrera (1971), se llega a la conclusión de que una simplificación de la ecuación [IV.8] para el caso de  $b=0$ , es también una buena aproximación para valores de  $b < 0.1$ .

No resulta exagerado por tanto hacer la aproximación  $b \approx 0$ , con lo que de la ecuación [IV.8] resulta:

$$V_c = \sigma_{\infty} N_0 \Omega D_v \{ \Lambda + \delta + \Lambda \Lambda_s l / x_s^2 + \\ \Lambda [ \frac{1}{2x_s} \cotg(\frac{l}{2x_s}) - 1 ] \}^{-1} \quad [IV.9]$$

En esta expresión, el primer término del denominador puede ser considerado como la resistencia de la reacción de adsorción, el segundo como la resistencia representada por la capa inagitada, el tercero como la resistencia para entrar en los escalones y el cuarto como la resistencia a la difusión de superficie.

#### IV.4.3. Difusión de volumen y de superficie en serie.

Bennema (1969) sugiere que la difusión de volumen y de superficie pueden ser puestas en serie. Las condiciones límite usadas en este modelo son las mismas que en el de difusión de volumen y superficie asociados. La diferencia radica en la asunción de un gradiente de concentración lineal en la capa límite de difusión. De esta forma la ecuación de Laplace [IV.5] para el campo de la difusión de volumen queda reducida a  $\frac{\partial^2 N}{\partial y^2} = 0$ .

Bennema usa la ecuación de B.C.F. para la difusión de superficie (ecuación [IV.2]) reemplazando la sobresaturación  $\sigma$  por la sobresaturación en la interfase  $\sigma_{int}$ . Esta ecuación se combina con una expresión para la difusión de volumen:

$$V_c = (D_v N_0 \Omega / \delta) (\sigma_\infty - \sigma_{int}) \quad [IV.10]$$

llegándose a una expresión para la velocidad de crecimiento:

$$V_c = \frac{\sigma_\infty l^* N_0 \Omega}{\tau_{desolv}} \left[ \frac{\delta l^*}{\tau_{desolv} D_v} + \frac{1}{2x_s} \cotag \frac{1}{2x_s} + \frac{\tau_R}{\tau_{deads}} \frac{1}{2a} \right]^{-1} \quad [IV.11]$$

siendo  $l^*$  la distancia libre media recorrida por una partícula en la solución.

Van Rosmalen (1975) demuestra que las ecuaciones [IV.11] y [IV.9] son idénticas, utilizando toda una serie de relaciones entre parámetros de crecimiento y tiempos de relajación (ver referencia, Tabla 1). Esto es evidente, puesto que si  $b \approx 0$ , la distancia media de difusión sobre la superficie ( $x_s$ ) es despreciable respecto a  $\Lambda$ . En consecuencia, los gradientes en la dirección  $x$  paralela a la superficie, pueden ser considerados nulos, y la identidad con las condiciones límite de [IV.11] es total.

#### IV.4.4. Leyes empíricas para la difusión de volumen. Modelos de química industrial.

La complejidad y dificultad de cálculo de muchos de los parámetros implicados en las ecuaciones anteriores, justifica sobradamente el empleo de modelos más simples pero con buen ajuste empírico. Tal es el caso de los modelos empleados en ingeniería química (Garside, 1971) (Clontz et al., 1972).

Se asume que un cristal que crece a partir de solución debe vencer dos resistencias: la primera a la difusión de las unidades de crecimiento hasta la superficie del cristal, y la segunda, a la incorporación de dicha unidad en la superficie. La resistencia difusional es una función de las propiedades de la solución y de la naturaleza del movimiento del fluido alrededor del cristal. La resistencia a la incorporación es función de las propiedades de la superficie cristalina y de la temperatura.

Los escalones de difusión de volumen y de integración de superficie se describen mediante las ecuaciones:

$$V_c = K_d (c_\infty - c_{int}) \quad [IV.12]$$

$$V_c = K_s (c_{int} - c_0)^{n'} \quad [IV.13]$$

En la ecuación [IV.12],  $K_d$  representa el coeficiente de transferencia de masa. Si el escalón de integración de superficie no es importante, la concentración  $c_{int}$  será igual a la concentración de equilibrio  $c_0$  de soluto a la presión y temperatura del sistema. Por el contrario si la integración de superficie es importante ( $c_{int} \neq c_0$ ), los efectos de ambos escalones deben ser separados.

La ecuación [IV.13] representa los procesos de integración de superficie. Los diferentes mecanismos de crecimiento cristalino necesitan valores de  $n'$  en el rango de 1 a 3. Como  $c_{int}$  es desconocido, puede ser eliminado entre las ecuaciones [IV.12] y [IV.13] para dar:

$$V_c = K_s \left[ (c_\infty - c_{int}) - \frac{V_c}{K_d} \right]^{n'} \quad [IV.14]$$

Cuando  $n' = 1,0$  ó  $2,0$  la ecuación [IV.14] se puede resolver analíticamente. Para  $n' = 1,0$ :

$$V_c = \frac{K_d \cdot K_s}{K_d + K_s} (c_\infty - c_0) \quad [IV.15]$$

Para otros valores de  $n'$  la ecuación [IV.14] puede resolverse usando valores numéricos.

En la práctica, los datos experimentales de velocidades de crecimiento se ajustan frecuentemente a una ecuación de la forma:

$$V_c = K_M (c_\infty - c_0)^{n'} \quad [IV.16]$$

donde  $K_M$  es un coeficiente medio de la velocidad de crecimiento. Esta ecuación, entéramente empírica, es solo estrictamente aplicable para el caso de  $n'=1,0$ . - Para mayores valores de  $n'$ , la velocidad de crecimiento no es una función simple de  $(c_\infty - c_0)$ , y el concepto de coeficiente medio de velocidad de crecimiento no tiene significado. No obstante, dentro de un rango limitado de  $(c_\infty - c_0)$ , la ecuación [IV.16] se puede utilizar con un éxito tolerable para ajustar datos - que obedecen a leyes más complejas ( $n' \neq 1,0$ ) (Garside, 1971).

Obviamente, en estas leyes, una estimación de la magnitud de  $K_d$  y  $K_s$  a partir de datos experimentales, es de gran importancia - de cara a interpretar los procesos de crecimiento correctamente. En apartados sucesivos se aborda el cálculo de estos coeficientes por diferentes vías.

#### IV.5. INFLUENCIA DE LA DIFUSION DE VOLUMEN EN LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO CRISTALINO.

##### IV.5.1. Los procesos de superficie y de volumen como parámetros controladores de la velocidad de crecimiento.

Como se ha dicho en apartados precedentes, la influencia de la difusión de volumen no puede despreciarse cuando se trata de crecimiento cristalino a partir de soluciones. Esta influencia se manifiesta como una RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE MASA que se asume como equivalente a una capa límite de adsorción de espesor  $\delta$ . La resistencia a la transferencia de masa puede sin embargo reducirse mediante agitación, es decir, haciendo más delgada la capa límite de difusión.

Si se supone una cara cristalina situada en posición paralela respecto al flujo de solución; el espesor medio de la capa límite para el transporte de masa resulta (8):

$$\delta = 3/2 (\rho_s D_v / \mu)^{1/3} (\mu L / \rho V_s)^{1/2} \quad [IV.17]$$

donde  $\rho_s$  es la densidad de la solución,  $\mu$  la viscosidad dinámica,  $V_s$  la velocidad relativa de la solución respecto al cristal y  $L$  la longitud del cristal.

Van Rosmalen et al. (1975) usando esta relación - entre el parámetro  $\delta$  (que determina  $\sigma_{int}$ ) y la velocidad de la solución, representa la velocidad de crecimiento  $V_c$  en función de la velocidad de flujo  $V_s$ . Para el caso del modelo B.C.F el resultado puede observarse en la figura IV.6. De las curvas  $V_c - V_s$  se desprende que la velocidad de crecimiento se incrementa con la velocidad de la solución, rápidamente, hasta un cierto nivel. A partir -

de este punto, fuertes incrementos en la velocidad de la solución no se traducen en incrementos grandes de  $V_c$ . Esta tendencia asintótica de las curvas  $V_c - V_s$  implica que para altos valores de la velocidad de la solución  $\delta \rightarrow 0$  y el crecimiento está determinado totalmente por los procesos de superficie. La asíntota de cada una de las curvas de la figura IV.6, representa por tanto la velocidad de crecimiento en el caso de una ley puramente B.C.F. Las mismas curvas podrían representarse para el modelo de "nacimiento y extensión", mostrando formas similares.

Curvas experimentales del tipo de la figura IV.6 son comunes en la literatura (Garside, 1971; Clontz et al., 1972). Partiendo de ellas cobran significado los términos "control de difusión de volumen", referidos a la velocidad de crecimiento.

Garside (1971) aplica el concepto de "factor de efectividad" a los procesos de crecimiento cristalino. De este modo, define el FACTOR DE EFECTIVIDAD DE INTEGRACION DE SUPERFICIE:

$$\eta_s = \frac{\text{Velocidad de crecimiento real observada.}}{\text{Velocidad de crecimiento teórica obtenida cuando la superficie cristalina es expuesta a las condiciones de la masa de la solución.}}$$

La expresión, en base a los modelos de química industrial (ecuaciones [IV.12] y [IV.13] ). sería:

$$\eta_s = \frac{V_c}{K_s (c_\infty - c_0)^{n'}} \quad [IV.18]$$

$\eta_s$  tiende a la unidad cuando el escalón de difusión de volumen es poco importante y la resistencia a la integración de superficie domina el proceso de cre



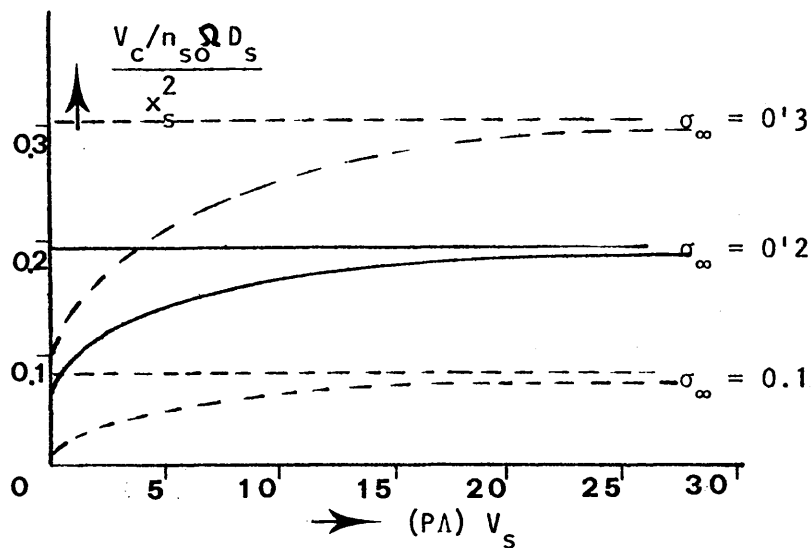


Figura. IV.6. La velocidad de crecimiento (dividida por la constante  $n_{s0} \Omega D_s / x_s^2$ ) en relación con la velocidad de flujo para varios valores de  $\sigma_\infty$ .  $P = (4/9) (\mu / \rho_s D_v)^{2/3} (\rho / \mu L)$ . Las líneas horizontales representan los valores asintóticos correspondientes a las velocidades de crecimiento para leyes B.C.F. puras ( $\delta/\Lambda=0$  ó  $V_s \rightarrow \infty$ ). (Según Van Rosmalen).

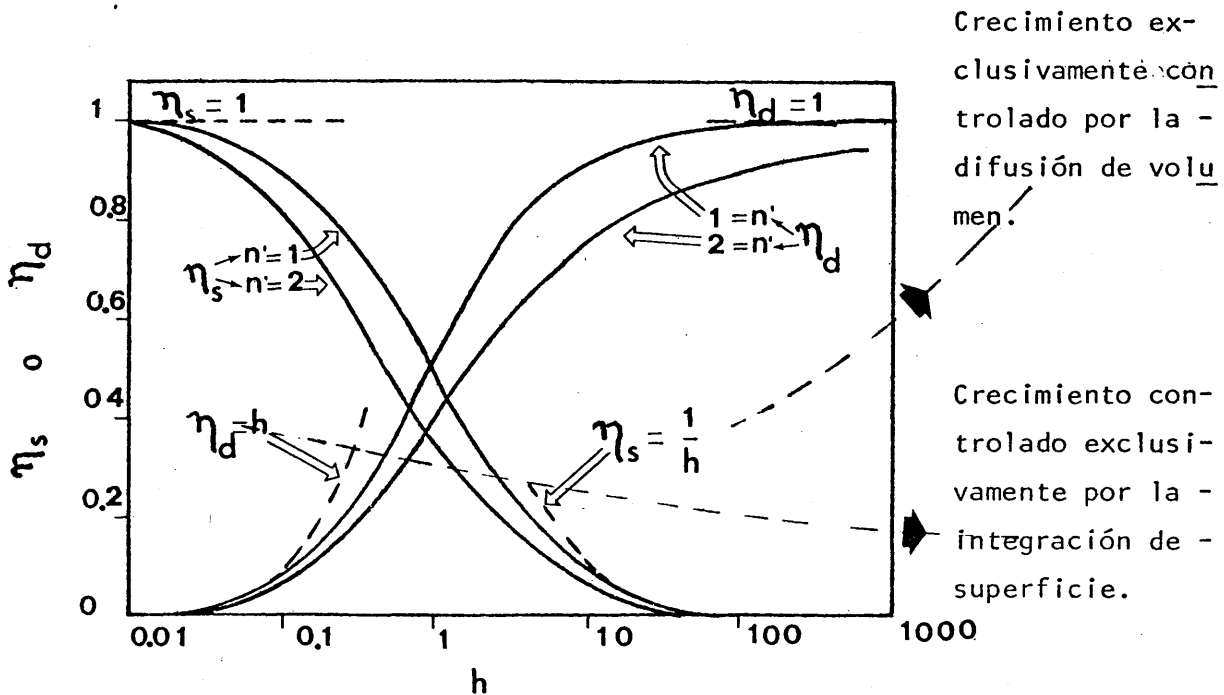


Figura. IV.7. Factores de efectividad para el crecimiento cristalino. (Según Garside).

cimiento.

De la misma manera, Garside define el "factor de efectividad de difusión de volumen" como:

$$\eta_d = \frac{V_c}{K_d (c_\infty - c_0)} \quad [IV.19]$$

La figura IV.7 representa los factores de efectividad  $\eta_d$  y  $\eta_s$  en función del parámetro dimensional  $h = K_s (c_\infty - c_0)^{n-1} K_d^{-1}$ , que es una medida de la magnitud relativa de los coeficientes de difusión de volumen e integración de superficie. Valores muy grandes y muy pequeños de  $h$  representan respectivamente, "control de la difusión de volumen y control de la integración de superficie".

De las curvas de la figura IV.6 se desprende que el valor asintótico se alcanza muy lentamente. Datos experimentales cuidadosos llevan a la misma conclusión. Sin embargo, es frecuente que en la literatura, a velocidades de la solución comparativamente bajas, se establezca una región plana en las curvas  $V_s - V_c$  con solamente uno o dos puntos experimentales. El hecho de que estas curvas se empleen para calcular el "escalón" de integración de superficie (determinado por la asíntota), implica que en muchos casos se alcanzan resultados erróneos. El concepto de factor de efectividad puede ser utilizado, en combinación con datos de crecimiento y disolución, para calcular la proximidad de las velocidades de crecimiento medidas con las velocidades de integración de superficie. Como se verá en la sección IV.6 a partir de estas curvas se puede llegar a una estimación de la difusión de volumen.

#### IV.5.2. Velocidades de crecimiento, sobresaturación y difusión de volumen.

Van Rosmalen et al. (1975) construyen teóricamente las curvas  $V_c - \sigma_\infty$  para diferentes valores de la resistencia a la difusión de volumen, es decir, de  $\delta$  (Fig. IV.8). El método, aplicado para el modelo B.C.F, consiste en calcular  $\sigma_{int}$  gráficamente, a partir de  $\sigma_\infty$  y de  $\delta$ . Al mismo tiempo se obtiene el valor de  $V_c$  correspondiente y con él un punto de la curva  $V_c - \sigma_\infty$  para un valor fijo de  $\delta$ . (Para estos cálculos se asume  $b=0$ ,  $\tau_R=0$ ,  $\zeta=1$  y  $\sigma_c=0.1$ , lo que se supone una aproximación razonable (ver secciones IV.3.3 y IV.4)).

En la figura IV.8 puede observarse que las pendientes de las partes lineales de estas curvas disminuyen considerablemente al incrementarse  $\delta/\Lambda$ . Las desviaciones, entre los valores teóricos de  $V_c$  que desprecian la difusión de volumen ( $\delta/\Lambda=0$ ), y aquellos otros que la tienen en cuenta ( $\delta/\Lambda>0$ ), son particularmente grandes a altas sobresaturaciones. A bajas sobresaturaciones, todas las curvas  $\delta/\Lambda>0$  se aproximan a una "ley pura" B.C.F, - las desviaciones son muy pequeñas y la razón  $\sigma_{int}/\sigma_\infty$  es prácticamente igual a la unidad. Esto es fácil de comprender si se tiene en cuenta que, para valores bajos de la sobresaturación ( $\sigma \ll \sigma_c$ ) (ver sección IV.3.3), la resistencia a la integración de superficie se incrementa cuadráticamente, mientras que la resistencia a la transferencia de masa lo hace linealmente. Por consiguiente, a estas sobresaturaciones, son los procesos de superficie los que controlan la velocidad de crecimiento. Por el contrario, a altas sobresaturaciones ( $\sigma \gg \sigma_c$ ) la velocidad de crecimiento debida a la integración de superficie se hace lineal - ( $V_c = C \sigma_{int}$ ) jugando un papel importante la difusión de volumen.

En el caso del modelo de "Nacimiento y Extensión" las curvas  $V_c - \sigma_\infty$  para diferentes valores de  $\delta$  llevan a unas conclusiones simi-

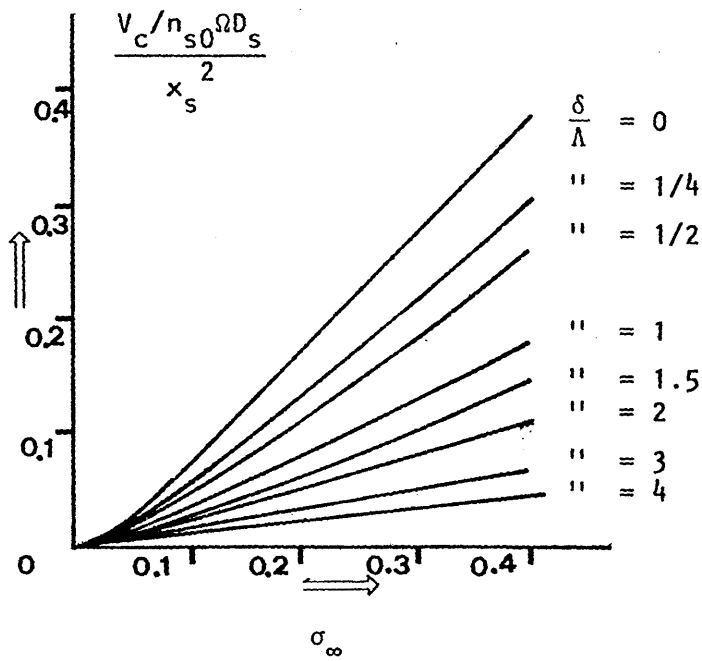


Figura IV.8. Curvas  $V_{c\sigma_\infty}$  para diferentes valores de la resistencia a la difusión de volumen ( $\delta/\Lambda$ ) en el caso del modelo B.C.F.  
(Según Van Rosmalen et al.)

res.

Resumiendo y bajo la optica de la figura IV.4, se pueden establecer las siguientes proposiciones:

- a) A bajas sobresaturaciones y con agitación fuerte, los procesos de superficie son el parámetro controlador, es decir  $\Delta c_{io} > \Delta c_{dv}$ . Dentro de estas condiciones la velocidad de crecimiento representa la verdadera cinética de integración. Así mismo, en esta región pueden obtenerse - datos que permiten discernir si el modelo B.C.F. o el de N. y E. son aplicables, puesto que, como se ha dicho, el de N. y E. da un rango - "muerto" (ver sección IV.3).
- b) Por el contrario, a alta sobresaturación y sin agitación  $\Delta c_{dv} > \Delta c_{io}$ , - la difusión de volumen es un parámetro determinante. El estudio de - las curvas  $V_c - V_s$  en esta región es especialmente importante.

#### IV.6. ESTIMACION DE LA CINETICA DE DIFUSION DE VOLUMEN.

##### IV.6.1. Cuatro métodos generales.

Como se ha visto, el espesor de la capa límite de difusión,  $\delta$ , es el parámetro determinante de la resistencia a la difusión de volumen. Dicho espesor es función de la agitación,  $\omega$ , expresándolo de una manera más amplia, de la hidrodinámica del sistema cristal-solución. La estimación de la cinética de difusión de volumen es el paso previo para la determinación de la cinética de los mecanismos de integración de superficie.

Garside et al. (1975) discuten críticamente los diferentes métodos que se usan comúnmente en la literatura para cuantificar la resistencia ofrecida al crecimiento por la difusión de volumen. De esta revisión se desprende que cuatro métodos diferentes son aptos para llegar a esta estimación:

- Cinética de disolución.
- Expresiones configuracionales.
- Curvas  $V_c - V_s$  para  $V_s \rightarrow \infty$
- Leyes potenciales empíricas.

##### IV.6.2. Cinética de disolución.

En general, en la literatura de química industrial se asume que la disolución está controlada exclusivamente por la difusión de volumen (Garside and Mullin, 1968). Se desprecia por tanto la intervención de resistencias debidas a procesos de superficie en la disolución.

Esta asunción se apoya en toda una serie de da-

tos experimentales. Así, por ejemplo, al contrario que las velocidades de crecimiento, las velocidades de disolución son función lineal con respecto a la subsaturación. Por otra parte, la disolución es más rápida que el crecimiento, lo que también podría ser explicado si la resistencia a la disolución fuera únicamente debida a la difusión a través de la capa límite de transferencia de masa. Otros datos en la misma línea son los relativos a las energías de activación para la disolución, que son muy similares a las energías de activación para la difusión. Las velocidades de disolución pueden correlacionarse, con buena aproximación, con procesos controlados solamente por la difusión (por ejemplo evaporación de líquidos puros).

A pesar de lo anterior, desde un punto de vista teórico son numerosas las objeciones que se le pueden hacer a esta hipótesis. Al igual que durante el crecimiento resulta difícil eliminar completamente la resistencia a la difusión de volumen, parece intuitivamente razonable postular una dificultad similar, durante la disolución, para eliminar la resistencia debida a los "procesos de disolución de superficie".

En conclusión se podría decir que, aunque esta hipótesis no puede ser justificada teóricamente, hay datos experimentales que justifican su utilización de cara a la determinación de la cinética de difusión de volumen.

La velocidad de disolución puede representarse mediante la ecuación:

$$J_D = \rho_s \frac{D_v}{\delta} (c_0 - c_\infty) = \rho_s \frac{D_v c_0 \sigma_\infty^i}{\delta} = \rho_s K_d c_0 \sigma_\infty^i \quad [IV.20]$$

donde  $J_D$  es el flujo de disolución,  $\sigma'_\infty$  es la subsaturación en la masa de la solución ( $\sigma'_\infty = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0}$ ) y  $K_d$  el "coeficiente de transferencia de masa". A partir de datos observados de velocidades de disolución, mediante la ecuación [IV.20], se obtiene el valor de  $K_d$ . Dicho valor puede utilizarse como coeficiente de transferencia de masa para el crecimiento cristalino en el mismo ambiente hidrodinámico. La velocidad de crecimiento viene dada por (9):

$$V_c = \frac{J_c}{\rho_c} = \frac{D_v \rho_s (c_\infty - c_{int})}{\rho_s \delta} = \frac{D_v c_0 \rho_s (\sigma_\infty - \sigma_{int})}{\rho_c \delta} = \frac{K_d \rho_s c_0 (\sigma_\infty - \sigma_{int})}{\rho_c} \quad [IV.21]$$

donde  $\sigma_{int}$  es la sobresaturación en la interfase cristal solución. Conocido  $K_d$  a partir de los experimentos de disolución, usando la ecuación [IV.21], puede calcularse  $\sigma_{int}$  para una velocidad de crecimiento dada. La cinética de integración de superficie vendría entonces dada por las ecuaciones [IV.2], [IV.1] y [IV.13] (ecuaciones de B.C.F, modelo de nacimiento y extensión y leyes empíricas potenciales, respectivamente), reemplazando  $\sigma$  por  $\sigma_{int}$ .

#### IV.6.3. Curvas $V_c - V_s$ para $V_s \rightarrow \infty$ .

Como se ha visto, en el apartado IV.5.1., si la velocidad relativa  $V_s$  entre el cristal y la solución se incrementa ( $T$  y  $\sigma$  constante), la velocidad de crecimiento aumenta. Esto se debe a que el espesor  $\delta$  de la capa inagitada disminuye con  $V_s$ , y en consecuencia, decrece la resistencia a la difusión de volumen.

Clontz et al. (1972) hacen un tratamiento de este tipo para el  $SO_4 Mg \times 7H_2O$ . Partiendo de las ecuaciones empíricas de uso común en química industrial ([IV.12], [IV.13], [IV.15]), calculan en primer lugar el



coeficiente de reacción de superficie  $K_s$ , considerando el valor asintótico de  $V_c$  cuando  $V_s \rightarrow \infty$ . En este caso, aplicando [IV.13], para  $n'=1$  y  $c_{int}=c_\infty$ , resulta:

$$V_c = K_s (c_\infty - c_0)$$

de donde, conocido  $V_c$  experimentalmente,  $c_\infty$  y  $c_0$ , se puede calcular  $K_s$ .

Si la velocidad de la solución decrece hasta la región donde la resistencia a la difusión de volumen es importante, el coeficiente de transferencia de masa, para una  $V_c$  dada, puede calcularse por medio de la ecuación [IV.15]

$$V_c = \frac{K_d \cdot K_s}{K_d + K_s} (c_\infty - c_0)$$

donde todos los parámetros, salvo  $K_d$  son conocidos.

#### IV.6.4. Leyes Potenciales Empíricas.

El tercer método es apropiado de cara a modelos en los que se trata la integración de superficie mediante leyes empíricas potenciales (ecuación [IV.13]). Particularmente, en el caso del crecimiento de cristales en vasos agitados y camas fluidas, los coeficientes de transferencia de masa son correlacionados mediante una ecuación de la forma (Garside, 1971):

$$S_h = \phi S_{c,e}^{\alpha R^{\beta}} \quad [IV.22]$$

donde  $S_h$  es el número de Sherwood,  $S_c$  el número de Schmidt y  $R_e$  el número de Reynolds. Para muchas configuraciones de flujo  $\beta=0.5$ ,  $\alpha=0.33$  y  $K_d$  es proporcional a  $V_s$ , es decir, el espesor de la capa límite  $\delta$  es proporcional a  $V_s^{-0.5}$  como se desprende de [IV.17]. Estrictamente hablando esta ecuación solo es sostenible si el flujo de la capa límite es laminar, con un rango para el número de Reynolds entre 20 y 2000. Partiendo de esta asunción, la ecuación [IV.12], puede reescribirse:

$$V_c = K V_s^{0.5} (c_\infty - c_{int}) \quad [IV.23]$$

Puesto que la cinética de integración de superficie se ajusta mediante la ecuación [IV.13]:

$$V_c = K_s (c_{int} - c_0)^{n'}$$

La concentración en la interfase cristal-solución,  $c_{int}$ , se puede eliminar entre estas dos ecuaciones, resultando:

$$V_c/V_s^{0.5} = K(c_\infty - c_0) - (K/K_s^{1/n'}) V_c^{1/n'} \quad [IV.24]$$

Si se representa ( $\sigma_\infty$  constante)  $V_c/V_s^{0.5}$  con respecto a  $V_c^{1/n'}$ , y los resultados se extrapolan para  $V_c/V_s^{0.5} = 0$ , es decir para  $V_s \rightarrow \infty$ , se obtiene la cinética de integración de superficie. Garside et al. (1975) realizan este tratamiento para el alumbre potásico, crecido a diferentes sobresaturaciones, verificando la validez de su aplicación para diferentes valores de  $n'$ . El resultado implica que el valor de  $n'$  tiene poco efecto en el valor de la velocidad de crecimiento.

#### IV.6.5. Expresiones configuracionales.

Un último camino para la estimación de la difusión de volumen lo constituye el estudio de la hidrodinámica en torno al cristal creciente. Es posible calcular el valor de  $\delta$  para la configuración de flujo específica que se toma en consideración. Un ejemplo de tal aproximación lo constituye el trabajo de Carlson (1958). Este autor considera el crecimiento - de una cara cristalina situada paralelamente a un flujo laminar de solución sobresaturada. Extrapolando para este caso las ecuaciones que rigen la transferencia de calor sobre una superficie plana, se llega a una expresión del tipo [IV.17].

El problema de las expresiones configuracionales radica en que puede aplicarse exclusivamente a geometrías simples, bien definidas y en el caso de flujo laminar. En el capítulo V se aborda en profundidad - este tema, que constituye uno de los ejes fundamentales de la presente Tesis.

## NOTAS. IV.

- (1) No se aborda aquí el problema de la NUCLEACION, que queda al margen del hilo conductor de la discusión. Son numerosos sin embargo los trabajos sobre este tema que pueden consultarse (Ottens, 1973) (Stoyanov, 1980).
- (2) El término "attachment" se utiliza en la bibliografía para referirse a la unión de unidades cristalinas sobre superficies de caras.
- (3) "Cluster" es una expresión que describe comunmente en la bibliografía las agrupaciones de unidades cristalinas producidas a partir del desarrollo de núcleos bidimensionales.
- (4) Es de señalar, siguiendo a Lewis (1980), que el material de este artículo (B.C.F.), referente al crecimiento a partir de nucleación bidimensional, ha sido sin embargo bastante olvidado. Esta disparidad se hace aún más evidente, si se tiene en cuenta que ocupa alrededor de las tres cuartas partes del trabajo, incluyendo seis apéndices. La explicación puede ser atribuida a los diferentes estilos entre la parte de Frank, concerniente a las dislocaciones helicoidales y espirales de crecimiento, y el tratamiento de Burton y Cabrera relativo a supuestos básicos más fundamentales. El mecanismo físico del crecimiento a partir de dislocaciones helicoidales es fácilmente comprensible. Las ecuaciones que lo describen son útiles (con buen ajuste experimental). Por el contrario, el tratamiento de la nucleación bidimensional, es tan complejo y condensado que los argumentos físicos son a menudo difíciles de seguir. Se llega a una expresión de la energía de formación de núcleos, pero es evaluada sólo para el crecimiento desde vapor a baja sobresaturación. Por otra parte no se consideran

las aplicaciones de cara a las velocidades de crecimiento y nucleación. -  
 Por esta razón el crecimiento por nucleación bidimensional lo describimos  
 aquí en base a modelos de computador.

- (5) -No hay intercrecimiento entre núcleos.  
 -La velocidad de extensión lateral es constante.  
 -Los núcleos pueden formarse tanto sobre capas completas como sobre "is-  
 las".

- (6) Schowolbel (ver Van Rosmalen, 1977, pag. 13) considera la posibilidad de  
 que los tiempos de relajación para que las unidades de crecimiento entren  
 a un escalón desde la izquierda sean diferentes de los de la derecha.

- (7) En la bibliografía se usan como equivalentes los términos:

- Capa límite de difusión
- Capa límite inagitada
- Capa límite de adsorción

Como se verá en el capítulo V, esta equivalencia no es del todo acertada.

- (8) Un desarrollo más completo de los fenómenos de capa límite que llevan a -  
 la deducción de esta ecuación, puede encontrarse en el capítulo V.

- (9) Esta expresión es idéntica a la ecuación [IV.10], utilizada por Bennema -  
 para la difusión de volumen, puesto que  $c_0/\rho_c = N_0 \cdot \Omega$ .

V. GEOMETRIA DEL APORTE: EXPRESIONES CONFIGURACIONALES DE LA  
CINETICA DE DIFUSION DE VOLUMEN.

## V.1. INTRODUCCION.

Como se dijo en la Sección IV.6.5, la estimación de la cinética de difusión de volumen es posible para casos simples. Se puede llegar a una expresión del valor de  $\delta$  para la configuración de flujo específica que se toma en consideración. En el presente capítulo se aborda el problema de la cinética de crecimiento cristalino bajo esta óptica.

La razón de escoger esta vía, y no otra, para la estimación de la cinética de difusión de volumen, reside en planteamientos de tipo metodológico. En efecto: es indudable que las expresiones de química industrial se ajustan más fielmente a los valores experimentales de las velocidades de crecimiento. El camino de la cinética de disolución tiene esa gran ventaja. Sin embargo, la intención de nuestro planteamiento no es la exactitud en la cuantificación, sino dar cuenta de los complejos fenómenos convectivos y difusivos que se dan en el entorno del cristal creciente. Esta última es la vía más firme de explicación de las implicaciones morfológicas de la hidrodinámica. En esto radica la diferencia entre ambos planteamientos.

Las expresiones de ingeniería química son traducciones de los hechos, tienen por tanto un buen ajuste experimental. Permiten depurar la tecnología, pero dicen poco respecto a los procesos que tienen lugar.

Por el contrario, las expresiones configuracionales son traducibles a palabras, implican una conceptualidad, dan la posibilidad de plantear hipótesis y contrastarlas. Permiten avanzar los conocimientos, explicar las morfologías. El hecho de que su ajuste experimental sea menor tiene fácil explicación: Llegar a una expresión simple (que sea aplicable) impli-

ca hacer renunciias y ello conlleva un alejamiento de los valores cuantitativos reales.

Por otra parte es necesario hacer una última reflexión: La literatura de crecimiento cristalino es un marasmo donde, en la mayoría de las ocasiones, encontramos el final de un proceso deductivo en forma de ecuación. A veces se olvidan las "renunciias" que se han hecho en ese proceso y se aplican las ecuaciones con "alegría". Una actuación de este tipo inutiliza lo que de positivo tienen las expresiones conceptuales, que es ser traducibles a conceptos físicos. En lo que sigue, aún a costa de ser extensos y de hacer argumentaciones que no son originales nuestras, trataremos de obviar ese problema.



## V.2. PLANTEAMIENTO GENERAL.

La descripción matemática del campo de flujo en los procesos de crecimiento cristalino puede considerarse dentro del dominio de la hidrodinámica. Esta descripción requiere el conocimiento de las propiedades físicas de la fase fluida y una forma apropiada de las ecuaciones de movimiento y de continuidad. Las propiedades físicas del fluido son necesarias para deducir los parámetros de transporte en las ecuaciones de movimiento. La solución de las ecuaciones de transporte provee la configuración de las líneas de corriente de la velocidad del fluido, y, finalmente, la distribución de masa y la velocidad de crecimiento cristalino. Donaghey (1980) hace un tratamiento de este tipo.

El problema de la geometría del aporte no puede restringirse sin embargo a el caso de cristales libres o sujetos en el seno de un líquido en movimiento. La convección pura, libre o forzada, es un caso particular del problema general de transporte. La difusión pura es otro.

Rosenberger (1979) trata el problema del transporte de una manera global, partiendo de la expresión de las tres ecuaciones de cambio (conservación de masa, momento y energía) de la forma más general. La resolución de problemas concretos se reduce a la simplificación de las tres ecuaciones generales.

La ECUACION DE LA CONTINUIDAD es el resultado de la consideración de la conservación de la masa. En el caso de un fluido multicomponente, no-isotermo, para una especie  $i$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = -\nabla \cdot (\rho_i \vec{v}^* + \vec{J}_i^*) = -\nabla \cdot \vec{n}_i \quad [V.1]$$

Velocidad de ganancia en densidad de masa.
Flujo convectivo
Flujo difusivo

donde  $\rho_i$  es la densidad de masa del componente  $i$ ,  $J_i^*$  representa el flujo difusivo con respecto a la velocidad media de masa  $\vec{v}^*$  (1) y  $n_i$  es el flujo de masa total (local) del componente  $i$  respecto a un sistema fijo de coordenadas. - La ecuación [V.1] describe por tanto la velocidad de ganancia en densidad de masa del componente  $i$  en un punto fijo (elemento infinitesimal de volumen) en el espacio: es igual a la "divergencia" (2) (cambiada de signo) de la suma de un FLUJO DE CONVECCION (flujo del componente  $i$  debido al movimiento global del fluido) y un FLUJO DE DIFUSION (interno al flujo global). La divergencia es la medida de la diferencia entre el flujo hacia dentro y hacia fuera de un elemento de volumen. La ecuación [V.1] establece, por tanto, que la velocidad de acumulación de masa, en un elemento de volumen, debe ser igual a la diferencia entre el flujo hacia dentro y hacia fuera de dicho elemento, para que se conserve la materia.

Considerando la conservación del momento, en un sistema multicomponente, a partir de la segunda ley de Newton, se obtiene la ECUACION DE NAVIER-STOKES. En su forma más general, sería:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \vec{v}^* = -[\nabla \cdot (\rho \vec{v}^* \vec{v}^* + \underline{\Pi})] + \sum_i \rho_i \vec{g}_i \quad [V.2]$$

velocidad de ganancia en momento.	convección	Transfere- ncia viscosa + fuer- zas de presión	Fuerzas externas
---	------------	--	---------------------

donde  $\vec{v}^* \vec{v}^*$  es un producto diádico,  $\underline{\Pi}$  es un tensor de presión y  $\vec{g}_i$  la suma de las fuerzas externas por unidad de masa sobre el componente  $i$ . Esta ecuación de movimiento establece que el momento de la masa en un elemento de volumen es tacionario, cambia a causa de tres factores:

-El flujo convectivo a través del elemento.

- La aceleración o deceleración debida a las fuerzas de presión interna y viscosidad.
- Las fuerzas externas que actuan sobre la masa.

Por último, considerando la conservación de la - energía se llega a la ECUACION DE TRANSPORTE DE ENERGIA. Para una descripción completa del estado "termo-fluido-dinámico" del sistema, además de estas ecuaciones, son necesarias expresiones complementarias, por ejemplo, de los flujos  $J_i^*$ ,  $\Omega$ , etc, en términos de gradientes y coeficientes de transporte (difusividad, viscosidad, etc..) que pueden ser a su vez funciones de la presión, temperatura y composición. Afortunadamente, los procesos de crecimiento cristalino se conducen a menudo de tal manera que permiten una considerable simplificación en la descripción del problema del transporte. En sucesivas secciones se tratará el transporte por convección y el transporte por difusión, para el caso del sistema soluto-solvente y las configuraciones geométricas inherentes al dispositivo experimental considerado.

### V.3. TRANSPORTE POR DIFUSION.

#### V.3.1. La difusión en la literatura de crecimiento cristalino.

Habiendose definido el flujo de difusión (Sección V.2) el paso siguiente es relacionarle cuantitativamente con sus causas, es decir, con sus "fuerzas (3) conductoras".

En la literatura de crecimiento cristalino, el problema de la difusión ha sido abordado mediante el establecimiento de una relación lineal entre el flujo y sus causas (Valeton, 1924) (Amelinckx, 1950). En el caso de la transferencia de masa por difusión, los experimentos muestran (4) que el flujo de un componente, en ausencia de gradientes de presión y temperatura significativos y campos externos, es aproximadamente proporcional al gradiente de concentración (Primera ley de FICK). La difusividad,  $D$ , se define como el factor de proporcionalidad entre estos dos parámetros. Una relación análoga se establece por ejemplo entre flujo de calor y gradiente de temperatura (Ley de Fourier), definiendose como factor de proporcionalidad la "conductividad calorífica". Otras analogías las constituyen la ley de Newton de la viscosidad y la ley de Ohm.

En el caso de un sistema binario (crecimiento en solución); el flujo de sustancia en una dirección  $x$ , perpendicular a la superficie de referencia, tal como lo trata la literatura de crecimiento cristalino, sería:

$$J(x) = -D\rho_s \frac{dc}{dx} = -D\rho_s \text{ grad } c \quad [V.3]$$

Utilizando la ecuación de la continuidad se llega a la SEGUNDA LEY DE FICK:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \rho_s \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [V.4]$$

expresión que se postula como válida, suponiendo que la difusión a lo largo de otras direcciones es despreciable y que el coeficiente de difusión es independiente de las concentraciones de los solutos.

Cuando la difusión alcanza un estado estacionario se crea un halo de difusión estable entre la masa de la solución y la superficie de referencia. En este caso:

$$\frac{dc}{dt} = 0; \quad \rho_s \cdot D \frac{d^2c}{dx^2} = 0; \quad \frac{dc}{dx} = \text{cte} \quad [V.5]$$

$$c = c_0 + Ax \quad [V.6]$$

se establece por tanto un gradiente de concentración constante y lineal (Fig. V.1).

Goldsztaub (1968) estudia el aporte de material - por difusión a un cristal en vías de crecimiento. Calcula este autor el gradiente de concentraciones en las proximidades del cristal (estado no-estacionario), estudiando el espaciado entre las líneas de igual concentración. Estas pueden observarse mediante un interferómetro de Michelson. La concentración, lejos - del cristal, permanece constante. Las curvas de variación de la concentración - en función de la distancia al cristal, así obtenidas, son del tipo de la figura V.3. Un esquema de las líneas de igual concentración puede observarse en la

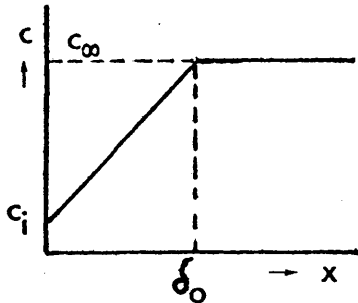


Figura.V.1. Variación de la concentración - con la distancia a la cara de - un cristal que crece por difusión (estado estacionario).  $\delta_0$  = espesor del halo de difusión.

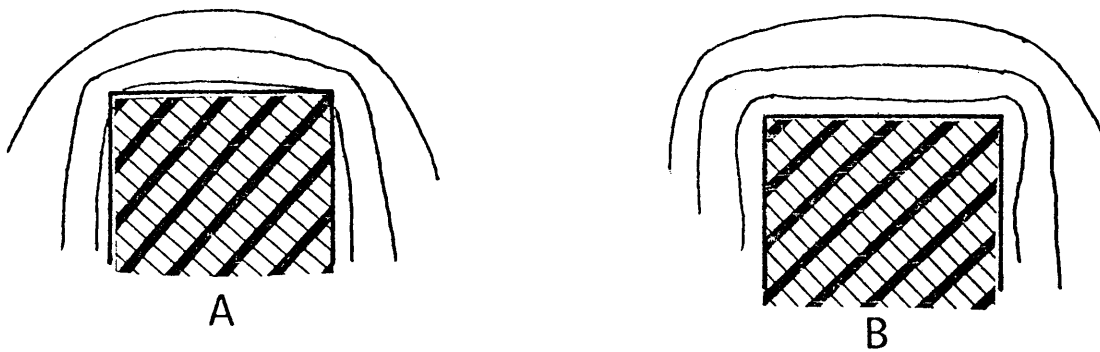


Figura V.2. Líneas de igual concentración alrededor de un cristal en vías de crecimiento.

- A) Crecimiento regular.
- B) Crecimiento dendrítico.

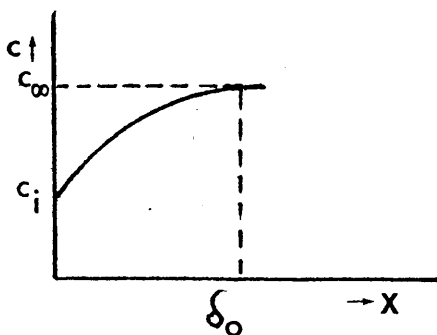


Figura V.3. Concentración en función de la distancia al cristal.

figura V.2 . Para medir la concentración en la interfase  $c_{int}$  es preciso extrapolar la curva para  $x=0$ .

El conocimiento de  $D$  y  $(\frac{\partial c}{\partial x})_0$ , permite, aplicando la ley de Fick, calcular la cantidad de materia, depositada por unidad de superficie del cristal, en un tiempo  $dt$ :

$$dm = \frac{D \cdot \rho_s}{\rho_c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 dt \quad [V.7]$$

siendo  $\rho_c$  la densidad del cristal.

La velocidad de crecimiento del cristal quedaría definida:

$$V_c = \frac{D \rho_s}{\rho_c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 \quad [V.8]$$

Goldsztanb contrasta esta velocidad de crecimiento teórica, con la velocidad de crecimiento real, obtenida experimentalmente. El valor de la velocidad de crecimiento así medida resulta ser el doble de la expresada teóricamente. Este desacuerdo, lleva a dicho autor a replantearse el problema, estudiando la teoría del mismo. En esa vía, considera el caso de la difusión entre una "pared adsorbente" ("paroi collante") (definida por la condición de que la concentración permanece constante sobre esta pared durante toda la experiencia e igual a  $c_{int}$ ) y una solución de concentración  $c_\infty$ . Llega de este modo a una expresión para la velocidad de crecimiento:

$$V_c = 2 \frac{D}{\rho_c} \rho_s \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 \quad [V.9]$$

Siendo

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 = \frac{c_\infty - c_{int}}{\sqrt{\pi D t}} \quad [V.10]$$

Sin embargo, encuentra que los valores experimentales de  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0$  no coinciden con los teóricos, representados por [V.10]. Este desacuerdo, le lleva a reformular la ecuación de la continuidad, introduciendo un mecanismo de convección que se superpone a la difusión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_s \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad [V.11]$$

siendo  $v_s$  la velocidad de la convección (supuesta constante). Se constata que la convección tiene el efecto de aproximar la curva teórica a la experimental.

Wilcox (1976) plantea que la ley de Fick sólo es válida si el plano de referencia permanece constante, lo que no es cierto para una cara cristalina que crece. Introduce así un concepto nuevo, el de FLUJO DE CRISTALIZACION. Suponiendo que la cara permanece fija en sus coordenadas, y - sustituyendo la velocidad de avance de la cara por un flujo hacia la superficie con velocidad  $v_j$ , el flujo total sería:

$$J(x) = D \frac{dc}{dx} + v_j c_\infty \quad [V.12]$$

Por esta vía llega a una ecuación similar a la de Goldsztaub.



### V.3.2. Expresiones generales del flujo difusivo.

Vista la confusión precedente, parece conveniente hacer un reexamen riguroso del problema de la difusión. Roserberger (1979), refiriéndose a las expresiones de la forma [V.3], utilizadas de una manera general en la literatura de crecimiento cristalino, dice que son ...."afirmaciones injustificadas y en ocasiones intolerablemente erróneas"... Enlazando con las ecuaciones generales de la sección (V.2), este autor aborda el problema del transporte de masa cuando se realiza exclusivamente por difusión (5).

La primera cuestión que surge, es que no siempre las relaciones de transporte son de simple proporcionalidad entre un flujo y una fuerza (relaciones lineales).

Por ejemplo, cuando dos tipos diferentes de procesos de transporte coexisten, ocurren fenómenos cruzados. Tal es el caso del mantenimiento de un gradiente de concentraciones como resultado de un gradiente de temperaturas.

El flujo de difusión de un componente  $i$  en un sistema multicomponente, con temperatura, presión y concentración no uniforme, en presencia de fuerzas externas, sería:

$$J_i^r = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}^r) = L_{i0}^r \nabla \ln(T) - \sum_{j=1}^h L_{ij}^r \nabla [\mu_j]_T \quad [V.13]$$

donde los potenciales químicos  $\mu_j$  se toman considerando al sistema como isoter<sub>mo</sub>. El exponente  $r$  se usa para subrayar que los "coeficientes fenomenológicos de transporte",  $L_{ij}^r$ , son diferentes para diferentes marcos de referencia (ver nota (1) relativa a las velocidades medias).

La ecuación [V.13] separa el flujo difusivo en dos términos: por un lado la contribución de la difusión térmica ( $L_{i0} \nabla \ln(T)$ ) y por otro la difusión isotérmica que está gobernada por gradientes de potenciales químicos. Considerando las diversas contribuciones que pueden ser significativas en el crecimiento cristalino, resulta:

$$\mu_j = \mu_j(c_1, \dots, c_n)_T + P \mu_j(P) + P_j E + Z_j F \phi \quad [V.14]$$

El primer término representa la dependencia del potencial químico respecto a la composición del sistema a presión y temperatura constante. El segundo la dependencia respecto a la presión. El tercero y el cuarto términos representan la influencia de un campo eléctrico  $E$ , siendo  $P_j$  y  $Z_j$ , respectivamente, la polarización y la valencia iónica del elemento  $j$ .  $F$  es la constante de Faraday.

De este modo, el flujo difusivo de masa se puede expresar:

$$J_i = J_i(C) + J_i(E) + J_i(P) + J_i(T) \quad [V.15]$$

es decir, como una suma de términos que describen:

- La difusión ordinaria o de gradientes de concentración  $J_j(C)$
- Difusión de presión  $J_j(P)$
- Difusión forzada  $J_j(E)$
- Difusión térmica  $J_j(T)$

Este planteamiento permite discutir, separadamente, el significado de estos flujos, y, en su caso, despreciar algunos en vías de una simplificación.

Con objeto de centrar el problema a el caso de una cara cristalina que crece a partir de una solución, es necesario hacer varias - acotaciones:

- 1) Definir el modo de difusión dominante.
- 2) Reducir las ecuaciones al sistema binario soluto-solvente.
- 3) Considerar la geometría de la transferencia de masa.

Se puede suponer, en primer lugar, que el flujo difusivo resulta exclusivamente del término dependiente de la concentración, en la expresión [V.14] del potencial químico. En consecuencia, se desprecian los efectos sobre la transferencia de masa debidos a la temperatura, presión y fuerzas externas. El flujo difusivo (ecuación [V.13]) se reduce a:

$$J_i^r = - \sum_{j=1}^n L_{ij}^r \nabla [\mu_j]_{T,P} \quad [V.16]$$

Reemplazando el potencial químico por variables de composición  $\gamma_j^r$  (pueden ser expresadas en concentraciones molares, fracciones de masa, etc..) (6), resulta:

$$J_i^r = - \sum_{j=1}^{n-1} \alpha_{ij}^r D_{ij}^r \nabla \gamma_j^r \quad [V.17]$$

que es la generalización MULTICOMPONENTE de la PRIMERA LEY DE FICK. Los términos  $D_{ij}$  son los Coeficientes de Difusión multicomponentes o DIFUSIVIDADES, definidos por:

$$D_{ik}^r = \frac{1}{\alpha_{ik}^r} \sum_{j=1}^h L_{ij}^r \frac{\partial \mu_i}{\partial \gamma_k^r} \quad [V.18]$$

El factor  $\alpha_{ik}^r$  es dependiente del sistema de referencia y tiene la función de asegurar que, independientemente de las coordenadas específicas de composición escogidas,  $D_{ik}^r$  siempre tenga las dimensiones - area/tiempo.

### V.3.3. Difusión ordinaria en el sistema soluto-solvente.

Restringido el problema del flujo difusivo a la - difusión ordinaria (debida exclusivamente a un gradiente de concentración), la siguiente acotación consiste en considerar el sistema binario soluto-solvente.

Escogiendo como velocidad media, la velocidad media de masa  $\vec{v}^*$  (1) y las fracciones de masa  $c_i$  para las coordenadas de composición  $\gamma_j$ , fijando  $\alpha_{ij}^* = \rho$ , la primera ley de Fick para un sistema binario se - puede escribir en forma de dos ecuaciones:

$$J_A^* = -\rho D_{AB} \nabla c_A$$

[V.19]

$$J_B^* = -\rho D_{BA} \nabla c_B$$

donde se distingue entre los coeficientes de difusión de A a través de B y de B a través de A. Rosenberger (1979, pag. 228) demuestra que para la mayoría - de las situaciones prácticas:  $D_{AB}^* = D_{BA}^* = D_{AB}$ , donde  $D_{AB}$  es un coeficiente - "mutuo" binario de difusión.

La condición más simple para la deducción de los coeficientes de difusión, es el caso en el que no hay flujo global con respecto a las coordenadas estacionarias de la célula de difusión, es decir, cuando la velocidad media  $\vec{v}^* = 0$ . Entonces:

$$n_A = J_A^* + \rho_A \vec{v}^* \quad [V.20]$$

(ver nota (1))

Si el flujo global es cero, es decir,  $\vec{v}^* = 0$ , resulta:

$$n_A = J_A^* \quad [V.21]$$

En este caso, por tanto, midiendo por métodos ópticos  $c_A(t)$  y  $\frac{dc_A}{dx}$ , se puede evaluar directamente  $D_{AB}$ . La ecuación que describe esta situación;

$$n_A = J_A^* = -\rho D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \quad [V.22]$$

es la que se usa con mayor frecuencia a la literatura de crecimiento cristalino, para describir el caso de los cristales que crecen por difusión, en ausencia de convección forzada o ascensional. Sin embargo, como se verá, esta descripción es errónea.

En efecto, la figura (V.4) muestra un esquema que representa una situación idealizada de crecimiento cristalino. Se suponen dos paredes sólidas de un componente A, separadas por un fluido que consta de un soluto A y de un componente inerte (solvente) B. Se asume que B está estancado, es decir  $n_B = 0$ . Las concentraciones límite  $c_{Aint}$  y  $c_{A\infty}$  son constantes, siendo  $c_{A\infty} > c_{Aint}$ . En consecuencia se establecerá un flujo de A,  $n_A > 0$ . Por tanto, - (ver nota (1)):

$$\vec{v}^* = \frac{1}{\rho} (n_A + n_B) > 0 \quad [V.23]$$

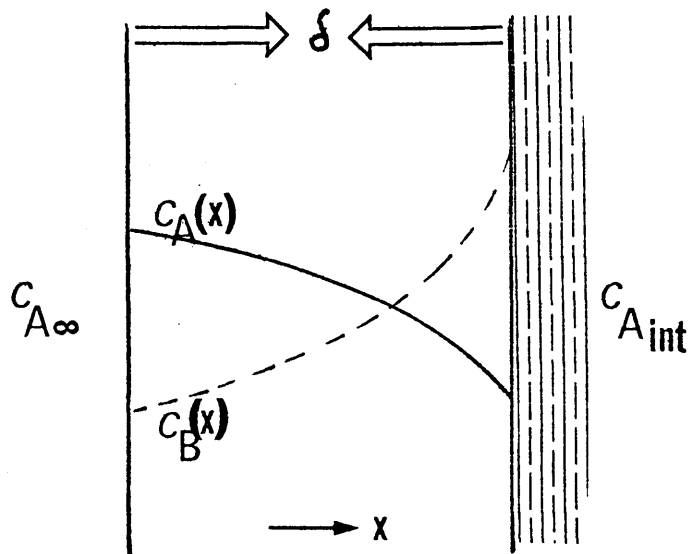


Figura V.4. Difusión de un soluto A a través de un solvente estancado B. Las curvas  $c_A(x)$  y  $c_B(x)$  representan los perfiles de concentración en estado estacionario.

luego  $\vec{v}^* \neq 0$ , de donde resulta:

$$n_A = J_A^* + \rho_A \vec{v}^* = J_A^* + c_A n_A \quad [V.24]$$

de donde se desprende que el flujo molar de A no es solamente difusivo, sino que hay un FLUJO ADVECTIVO que se establece por la difusión de A. La expresión [V.22], usada frecuentemente en crecimiento cristalino, no es válida. La expresión correcta sería:

$$n_A = - \frac{\rho D_{AB}}{1-c_A} \frac{dc_A}{dx} \quad [V.25]$$

Este planteamiento viene a coincidir con el de Wilcox (1971) (ver ecuación [V.12]).

Si el soluto forma solamente una pequeña fracción del nutriente, el error introducido por el uso de [V.23] se hace despreciable - comparado con los errores que se puedan cometer en la determinación de  $D_{AB}$ . Tal sería el caso del crecimiento cristalino a partir de soluciones de baja solubilidad. Sin embargo, en general, el término "advectivo" no puede despreciarse. En la literatura es frecuente que, en el caso de esta configuración (Fig.(V.4)), la velocidad media de  $\vec{v}^*$  reciba el nombre de "velocidad de Stefan" o "viento de Stefan" (7). Este último término describe muy gráficamente que el flujo de A - hacia el sumidero lleva a una acumulación de B en la interfase.

Si se emplea la nomenclatura de capítulos precedentes, para el crecimiento cristalino en solución, se tienen las siguientes equivalencias:

-La densidad de masa global  $\rho$  será, en este caso, la densidad de la -

solución.

$$-D_{AB} = D_v$$

-Puesto que el solvente no juega ningún papel, en lugar de  $c_A$  se puede emplear de forma genérica la fracción de masa  $c$ . Del mismo modo

$$c_{Aint} = c_{int} \text{ y } c_{A\infty} = c_{\infty}.$$

De esta forma [V.25] quedaría expresada:

$$n_s = -\rho_s \frac{D_v}{1-c} \frac{dc}{dx} \quad [V.26]$$

o lo que es lo mismo

$$n_s/D_v \cdot dx = -\rho_s \frac{1}{1-c} dc \quad [V.27]$$

Integrando para la geometría definida en la figura (V.4):

$$\frac{n_s}{D_v} \int_0^{\delta} dx = -\rho_s \int_{c_{int}}^{c_{\infty}} \frac{dc}{1-c} \quad [V.28]$$

Siendo  $\delta$  la distancia entre los dos sólidos, o el espesor del halo de difusión, y suponiéndose  $D_v$  constante. A partir de [V.28] resulta:

$$n_s \frac{\delta}{D_v} = -\rho_s \ln\left(\frac{1-c_{int}}{1-c_{\infty}}\right) \quad [V.29]$$

por consiguiente, considerando pequeños valores de  $c_{int}$  y  $c_{\infty}$ , resulta:

$$n_s = -\rho_s \frac{D_v}{\delta} \left( \frac{c_{\infty} - c_{int}}{1 - c_{int}} \right) \quad [V.30]$$

La velocidad de crecimiento lineal,, está relacionada con el flujo de masa por:



$$n_s = -v_c \rho_c \quad [V.31]$$

siendo  $\rho_c$  la densidad del cristal. Sustituyendo [V.31] en [V.30] se obtendría -  
la expresión de la velocidad de crecimiento:

$$v_c = \frac{D_v}{\delta} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left( \frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}} \right) \quad [V.32]$$

Esta ecuación puede simplificarse en el caso de -  
sustancias de baja solubilidad, en soluciones acuosas, dando lugar a una expre-  
sión idéntica a [V.22], ( $\rho_s \approx 1$ ;  $1 - c_{int} \approx 1$ ).

#### V.4 TRANSPORTE POR CONVECCION.

##### V.4.1. El problema hidrodinámico.

Cuando hay movimiento global del fluido nutriente, en torno al cristal que crece, el problema del aporte entra de lleno en el campo de la hidrodinámica. La solución cuantitativa de la transferencia de masa requiere en este caso tres pasos fundamentales:

- 1° En primer lugar es necesario definir, desde un punto de vista cualitativo, el régimen hidrodinámico global entorno al cristal creciente, - para diferentes velocidades del fluido. Asimismo es necesario, para - cada régimen hidrodinámico, establecer la configuración de las líneas de corriente en las proximidades de cada cara, en función de su orientación.
- 2° Un segundo aspecto reside en la plasmación cuantitativa de lo anterior, es decir, la descripción cuantitativa del movimiento del fluido, lo - que equivale a abordar en exclusiva el aspecto estrictamente convectivo del problema.
- 3° Por último es necesario establecer las ecuaciones de transferencia de masa implicadas en cada descripción configuracional. En este caso se trata de conjuntar los dos aspectos, convectivo y difusivo, del transporte.

#### V.4.2. Regimen hidrodinámico global.

Abordando el primer aspecto, la descripción cualitativa de la hidrodinámica requiere la conjugación de una descripción gráfica y de unos números dimensionales de transporte.

La descripción gráfica del campo de flujo, en el entorno de un sólido fijo en el seno de un fluido que "sopla" contra él, puede hacerse mediante una "malla de flujo". Dicha malla consta de dos grupos de líneas: Las líneas que siguen la velocidad del fluido (líneas de corriente) y las líneas de potencial de velocidad (líneas equipotenciales). Ambos sistemas de líneas son perpendiculares entre si, decreciendo las líneas equipotenciales en el sentido de las líneas de corriente.

Por otra parte, diferentes procesos pueden ser dinámicamente similares, diferenciando solamente en la escala. Por esta razón, resulta conveniente utilizar NUMEROS DIMENSIONALES DE TRANSPORTE, que permiten definir conjuntamente diferentes escalas de fenómenos similares. Los números de transporte más importantes son el número de REYNOLDS, que relaciona las fuerzas de inercia con las friccionales, y el número de SCHMIDT, que relaciona el momento con la difusión de masa:

$$R_e = \frac{V_s L}{\nu} \quad [V.33]$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_v} \quad [V.34]$$

donde  $L$  es una longitud característica,  $V_s$  es la velocidad del fluido (solución),  $D_v$  la difusividad y  $\nu$  la viscosidad cinemática del fluido ( $\nu = \frac{\mu}{\rho_s}$ ). Por

último, el número de Peclet establece la relativa importancia de la contribución convectiva y difusiva:

$$P_e = \frac{V_s L}{D_v} \quad [V.35]$$

Cuando un fluido en movimiento incide sobre un cuerpo sólido, las características de la hidrodinámica alrededor del sólido es tan relacionadas con el número de Reynolds y la geometría alrededor del sólido.

El problema es fácil para cuerpos geométricos simples. Por ejemplo la figura (V.5) muestra las líneas de corriente alrededor de un cilindro:

-Cuando la viscosidad es alta o la velocidad del fluido es muy baja, los efectos de la inercia son despreciables respecto a los de la viscosidad. El resultado es la distribución de líneas de corriente indicada en la figura (V.5.a). Los números de Reynolds para los que se da esta situación oscilan entre valores muy bajos (0,1 y la unidad).

-A velocidades mayores, las líneas de corriente tienen la forma mostrada en la figura (V.5.b.). La parte rayada corresponde a una zona cerrada de remolinos estacionarios, llamada REGION DE FLUIDO MUERTO. ( $Re < 1000$ ).

-Si la velocidad del fluido se incrementa, los torbellinos estacionarios, que se forman en la "región de fluido muerto", se hacen libres (Fig. (V.5.c)) ( $Re < 200.000$ ).

-Finalmente, a velocidades mayores el régimen es turbulento en todos los puntos del sistema.

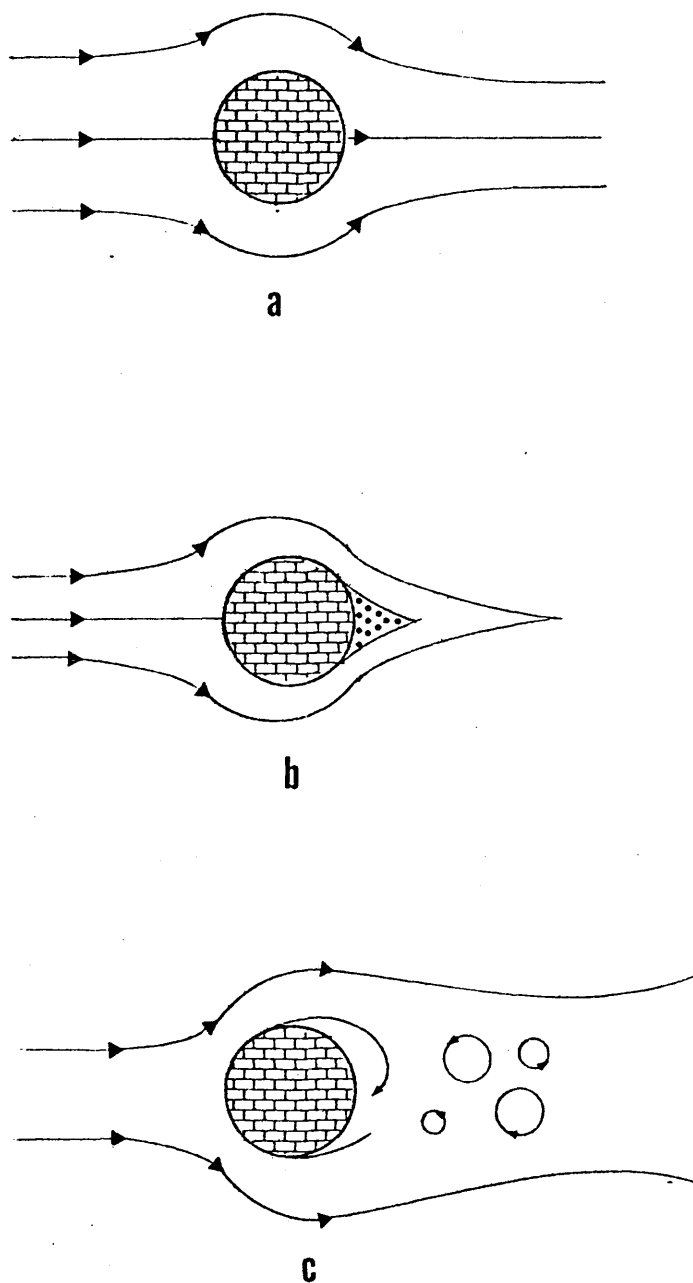
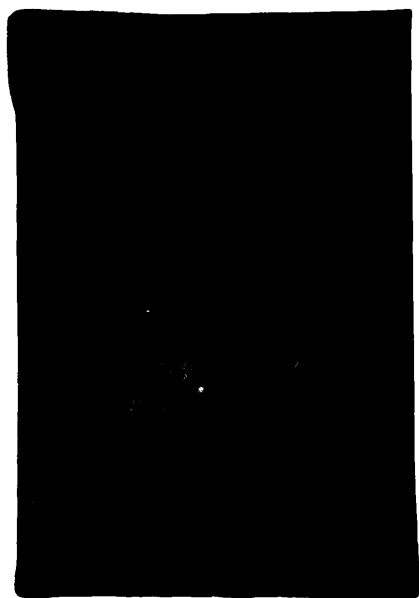


Figura V.5. a) Regimen laminar, velocidades muy bajas o viscosidades muy altas.  
b) Regimen con zonas de remolinos cerrados.  
c) Formación de remolinos libres.

Los planteamientos anteriores no son directamente extrapolables al caso de un cristal que crece en el seno de una solución en movimiento. En primer lugar, porque se ha presupuesto que las partículas alejadas de los cuerpos que se estudian, se mueven con uniformidad a lo largo de líneas paralelas. Esto no ocurre en el caso de una semilla cristalina situada en una célula de cristalización de dimensiones limitadas. La geometría del conjunto, - célula de crecimiento, semilla y soporte, tiene una influencia en la configuración de las líneas de corriente. Por esta razón, la realización de experimentos de visualización de flujo, puede ser útil en orden a determinar el régimen hidrodinámico, a diferentes números de Reynolds, para un determinado dispositivo experimental.

Con esta finalidad, el aparato descrito en el capítulo II fué puesto en funcionamiento, empleandose agua en lugar de la solución. La semilla cristalina se reemplazó por un cubo de plástico. Como trazador del perfil del flujo alrededor del cristal, se emplearon pequeñas cantidades de glicerina. Los experimentos se hicieron a 20°C. Las observaciones se realizaron para unos valores de la velocidad del fluido de 0.42; 0.72; 1.15; 1.74 y 2.4 cm/seg. Tomando como longitud característica (L) la arista del cubo y considerando la viscosidad dinámica del agua a 20°C (1'005 centipoises), los números de Reynolds correspondientes serían: 21; 36; 57.5; 87 y 120 respectivamente.

Los resultados se encuentran reflejados en las fotografías de la figura V.6 (a,b,c,d). La figura V.7 muestra el detalle de una zona de remolino en la región de fluido muerto. En la figura V.8 puede observarse una interpretación esquemática de las fotografías. La zona de remolino, alredor de la cara en "posición de sombra", es una región de fluido muerto dentro



a



b



c



d

Figura V.6. Visualización de líneas de flujo. a) y b) Régimen laminar con zonas de remolinos cerrados. c) Régimen laminar con zonas de remolinos libres. d) Régimen turbulento.



Figura V.7. Remolinos en la región de fluido muerto.



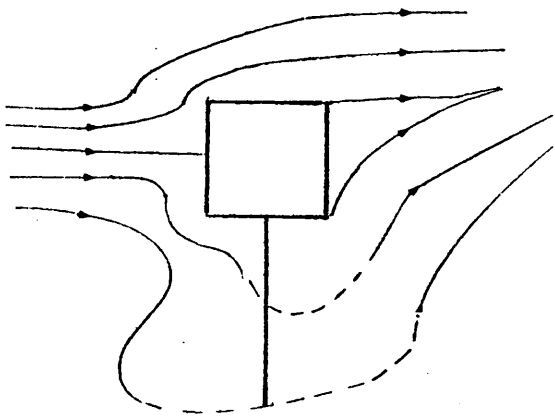
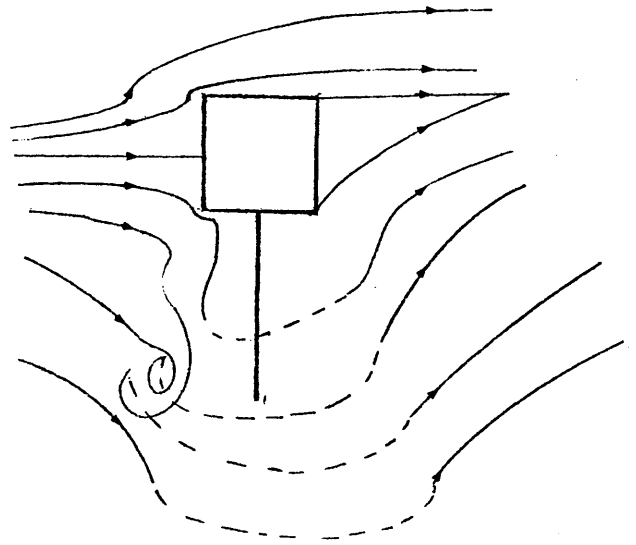
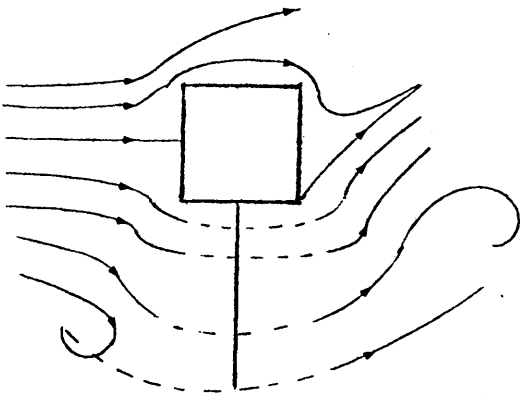
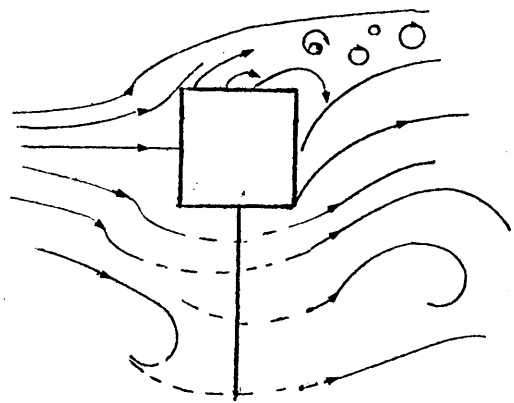
**a****b****c****d**

Figura V.8. Esquema de la configuración de líneas de flujo.

de un rango de velocidades bajas ( $Re < 87$ ) (Fig. V.8,a,b). En la figura V.8.c, - los remolinos son libres ( $Re \approx 87$ ). Finalmente, para velocidades de la solución mayores el régimen sería turbulento (Fig. V.8.d).

Los experimentos de visualización permiten centrar el problema de la configuración del aporte en aquellos valores de  $Re$  para los - que la geometría es sencilla; es decir, en los casos de régimen laminar ( $Re < 120$ ). Por otra parte, cuando se aborda la transferencia de masa, ligada a un determi - nado régimen hidrodinámico, es necesario referirse a caras concretas, y anali - zar en detalle el problema a esta escala.

No obstante, hay autores que consideran la trans - ferencia de masa para la interfase sólido-fluido completa, utilizando la ecua - ción de Froessling para la obtención de  $K_d$  (N.A. Clontz et al., 1972). Este - planteamiento, válido a la hora de considerar el problema de la transferencia - de masa global a una superficie esférica, es inadecuado cuando se estudia el - crecimiento de una cara cristalina, con una orientación determinada respecto a las líneas de corriente. Clontz et al. (1972) obtienen experimentalmente la ve - locidad de crecimiento para caras homólogas con diferentes "ángulos de impacto", en el caso del sulfato magnésico, obteniendo valores muy diferentes. Rodríguez (1976,a) y Prieto y Amorós (1981) obtienen datos similares para el ClNa y el - K.D.P., respectivamente.

Si se considera el problema a "escala de cara", - de la disposición del germen descrita, se deducen tres orientaciones fundamen - tales respecto a las líneas de corriente:

- a) Posición paralela.
- b) Posición perpendicular.

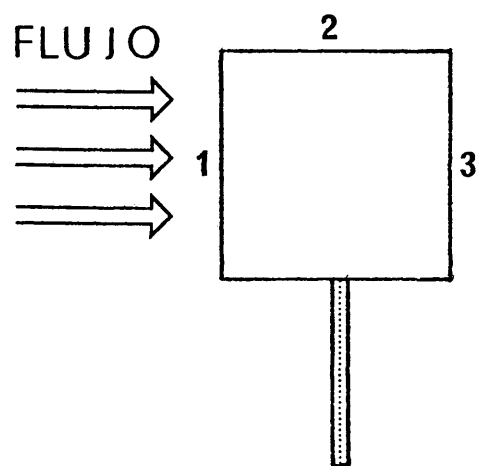


Figura V.9. Posiciones de respecto al flujo: 1) Posición perpendicular, 2) Paralela, 3) "De sombra".

c) Posición de "sombra".

tal como se señala en la figura V.9.

#### V.4.3. Cuantificación de la convección.

Como se dijo en V.4.1, un paso previo al establecimiento de las ecuaciones de transferencia de masa, lo constituye la descripción cuantitativa del movimiento del fluido, lo que equivale a abordar el aspecto estrictamente convectivo del problema.

Con ese objetivo, ignorando la transferencia de masa por difusión y tratando al fluido como un sistema monocomponente, nos centraremos tanto en el flujo convectivo global del fluido como en las proximidades de las interfases sólido-fluido. Por supuesto tales interfases son consideradas aquí como "barreras de momento y de especie". La consideración de la transferencia de masa a través de las interfases (parte central del proceso de crecimiento cristalino) se abordará más adelante. De cara a acotar el problema, se consideran despreciables los cambios de densidad y al fluido como "incomprensible".

Para fluidos con densidad constante, la ecuación de la continuidad [V.1] se reduce a:

$$\nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad [V.36]$$

y expresa el hecho de que la masa que entra y la que sale, por unidad de tiempo, de un determinado volumen control, es idéntica.

La ecuación del movimiento (Ecuación de Navier-Stokes) [V.2] puede simplificarse también considerablemente para fluidos incompresibles:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}^*}{\partial t} = -\rho (\vec{v}^* \cdot \nabla) \vec{v}^* - \nabla P + \eta \nabla^2 \vec{v}^* + \vec{f} \quad [V.37]$$

donde el vector  $\vec{f}$  representa la suma de todas las fuerzas exteriores que actúan sobre un volumen control del fluido.

En orden a resolver las ecuaciones [V.36] y [V.37], para una configuración de flujo específica, es necesario establecer unas condiciones límite. Para el área de contacto entre líquidos y sólidos, la condición límite toma una forma particularmente simple. Numerosos estudios han demostrado que el flujo de un líquido Newtoniano (8), que circula en las proximidades de la superficie del sólido, cesa en la zona inmediatamente adyacente a la superficie. El líquido se adhiere a la superficie sólida, siendo el espesor de la capa no deslizante de unas pocas distancias moleculares. Por tanto, la condición límite para interfases sólido-líquido, sin flujo de masa a su través, se puede describir como:

$$\vec{v}^* = 0$$

Como consecuencia de esta condición de no-deslizamiento, y de la viscosidad, el flujo convectivo del fluido disminuye su velocidad al aproximarse al sólido. De este planteamiento surge el término de CAPA - LIMITE HIDRODINAMICA o de VELOCIDAD. Más allá de esta capa límite, la viscosidad del fluido tiene poca importancia. Las fuerzas inerciales dominan a las de viscosidad, y el fluido puede tratarse como ideal. Por consiguiente, la zona de

flujo se puede dividir en dos regiones: Una región no viscosa y la capa límite viscosa.

-En la región de flujo convectivo no-viscoso, la ecuación de Navier-Stokes se simplifica notablemente, al omitirse el término viscosidad. Considerando un flujo estable, en ausencia de fuerzas externas, se llega, para un problema lineal, a la ecuación de Bernoulli (9).

-En la región de capa límite, la viscosidad juega un papel importante. En esta capa, los gradientes de velocidad normales a la interfase exceden enormemente a los paralelos a ella. Esto permite una notable simplificación de la ecuación de Navier-Stokes. Considerando un flujo estacionario, que incide "sobre y a lo largo de" un plano (que se asume orientado en la dirección X), despreciando las fuerzas externas y tomando el problema como bidimensional, resulta la llamada ECUACION DE CAPA LIMITE HIDRODINAMICA (Schlichting, 1968):

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad [V.38]$$

donde u y v son las componentes según x e y, respectivamente, de  $\vec{v}^*$ . El gradiente de presión normal a la superficie ( $\frac{\partial P}{\partial y}$ ) se desprecia.

La ecuación de la continuidad se reduce a:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad [V.39]$$

Si el fluido está caracterizado por números de Reynolds muy bajos ( $Re \ll 1$ ) (es decir, si la viscosidad es muy grande o el flujo muy lento), las fuerzas viscosas dominan a las inerciales. En esta situación,

la distinción entre región no-viscosa y capa-límite-viscosa no tiene sentido. El dominio de las fuerzas viscosas permite despreciar el término inercial. La ecuación de Navier-Stokes resulta:

$$\nabla P = \eta \nabla^2 \vec{v}^* \quad [V.40]$$

La ecuación de la continuidad es la misma que para casos anteriores.

Las condiciones físicas que permiten un tratamiento de este tipo ( $Re \ll 1$ , bidimensionalidad y ausencia de fuerzas externas) son, no obstante, difíciles de encontrar en la realidad. En el caso que nos ocupa, - los experimentos de visualización de flujo muestran que esta situación (que correspondería a la figura V.5.a) no se da en nuestras condiciones experimentales.

En lo que sigue se abordará la solución de la ECUACION DE CAPA LIMITE DE VELOCIDAD, para las condiciones implicadas en las configuraciones previamente descritas.

#### V.4.4. Flujo convectivo paralelo a una interfase plana.

Cuando un fluido se desplaza paralelamente a la superficie de un sólido, las partículas más cercanas a dicha superficie permanecen quietas, mientras que, a partir de una distancia límite, las partículas se mueven con la velocidad libre de la corriente. El fluido, en las proximidades del sólido, experimenta un gradiente de velocidades y unas fuerzas de fricción asociadas. Las fuerzas de fricción están confinadas a una región estrecha, cerca de la superficie. Esta región incrementa en espesor con la distancia, aguas

abajo, a lo largo del sólido.

La figura V.10 muestra una capa límite desarrollan-  
dose sobre una superficie plana. El flujo, dentro de la capa límite, puede ser  
laminar o turbulento. Cerca del borde delantero del plano el flujo es laminar,  
mientras que a mayores distancias se hace turbulento con solamente una delgada  
subcapa laminar adyacente. La región turbulenta se encuentra raramente en los  
procesos de crecimiento cristalino en fase líquida, por esta razón se prescin-  
de aquí de su consideración. En la región laminar el espesor de la capa límite  
 $\delta_H$  se incrementa con la distancia  $x$  aguas abajo.

Las condiciones límite de esta configuración son  
por tanto:

$$\begin{aligned} y = 0 & \implies u = v = 0 \\ y \rightarrow \infty & \implies u = U_\infty \end{aligned}$$

donde  $U_\infty$  es la velocidad libre del flujo, fuera de la capa límite. La solución  
de la "ecuación de capa límite" [V.38], establecidas estas condiciones, muestra  
que el espesor de la capa límite hidrodinámica vendrá dado por:

$$\delta_H \approx 3 \left( \frac{\nu x}{U_\infty} \right)^{1/2} \quad [V.41]$$

es decir,  $\delta_H$  se incrementa con la raíz cuadrada de la distancia al borde ini-  
cial.



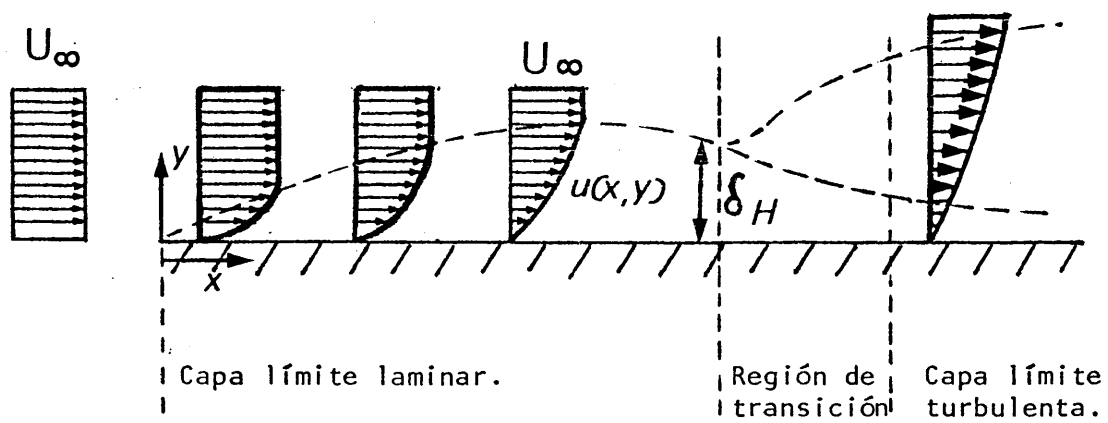


Figura V.10. Desarrollo de una capa límite sobre un plano paralelo a la dirección del flujo.

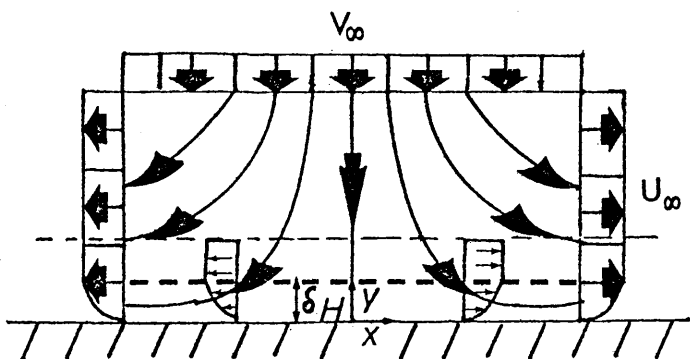


Figura V.11. Flujo perpendicular a una cara.

#### V.4.5. Flujo convectivo perpendicular a una superficie plana.

El "flujo paralizado" (Stagnation flow) tiene lugar cuando una corriente de fluido incide perpendicularmente sobre una interfase plana y es despedido radialmente en todas las direcciones. La figura V.11 muestra una situación de este tipo. En el punto de paralización ( $x=0$ ;  $y=0$ ) el flujo cesa completamente. A una distancia suficientemente grande, el flujo es simplemente desviado, manteniéndose la "velocidad de corriente libre"; es decir,  $|\vec{V}_\infty| = |\vec{U}_\infty|$ . Si no hay interacción viscosa con el plano, el flujo en la zona próxima al punto de paralización vendría dado por  $U=ax$  y  $V=-ay$ , siendo "a" una constante. En la zona de capa límite, si hay fricción, la componente de la velocidad paralela a la interfase,  $u$ , irá disminuyendo progresivamente al acercarse a la superficie. Las condiciones límite son por tanto:

$$\begin{aligned} y = 0 & \implies u = v = 0 \\ y \rightarrow \infty & \implies u = U(x) \end{aligned}$$

La solución de la ecuación de capa límite, tiene como resultado para el espesor de la capa límite hidrodinámica:

$$\delta_H = 2,4 \left( \frac{v}{a} \right)^{1/2} \quad [V.42]$$

siendo  $\delta_H$  la distancia desde la interfase hasta el plano en el que la componente de la velocidad  $u$  se hace  $0.99 U$ . Como puede observarse  $\delta_H$  es independiente de  $x$ .

#### V.4.6. Hidrodinámica y transferencia de masa.

Hasta ahora sólo se ha considerado, por una parte, el transporte puramente difusivo de unidades cristalinas a la superficie del cristal, y por otra, el aspecto puramente convectivo, en el caso de una solución agitada. En lo que sigue se tratará la transferencia de masa convectivo-difusiva a través de una interfase sólido-fluido. Esto implica no considerar al fluido como monocomponente (tal como se había hecho al cuantificar la convección), y sumar al flujo advectivo inducido por la difusión (ver sección V.2.2) el flujo convectivo global.

Además de cuantificar el flujo de masa a través de la interfase (que determina la velocidad de crecimiento cristalino), es necesario definir el perfil de concentración del soluto ("especies" en sentido menos restrictivo) en el nutriente adyacente al cristal. Este último aspecto es fundamental a la hora de abordar problemas morfológicos. En orden a especificar ambas cuestiones es necesario resolver simultáneamente la ecuación de la continuidad y la ecuación de Navier-Stokes.

Consideremos un fluido isotérmico e isobárico consistente en un soluto A y un solvente B. La difusión "interna" al movimiento global del fluido se asume como debida exclusivamente a un gradiente de concentración. La densidad de masa se supone uniforme. La ecuación de la continuidad [V.1] tomará la forma:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_A \vec{v}^* + \vec{J}_A^*) = -\nabla \cdot (\vec{n}_A) \quad [V.43]$$

expresión de la que, teniendo en cuenta la primera ley de Fick para un sistema

binario [V.20], ( $J_A^* = -\rho D_{AB} \nabla c_A$ ) resultaría:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla \cdot [\rho \nabla c_A] - \nabla \cdot (\rho_A \vec{v}^*) \quad [V.44]$$

donde  $\nabla \cdot (\rho_A \vec{v}^*) = (\vec{v}^* \cdot \nabla) \rho_A + \rho_A \nabla \cdot (\vec{v}^*)$  con  $\rho = \text{constante}$ , lo que implica que  $\nabla \cdot (\vec{v}^*) = 0$ . Teniendo en cuenta que  $\rho_A / \rho = c_A$ , de [V.44] se obtiene:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = (\vec{v}^* \cdot \nabla) c_A - D_{AB} \nabla^2 c_A \quad [V.45]$$

que es la ecuación CONVECTIVO-DIFUSIVA DE LA CONTINUIDAD. El hecho de que se ha ya asumido  $\rho = \text{cte}$ , limita la aplicación de [V.45] a fluidos con un componente - fuertemente dominante, por ejemplo, para soluciones con concentraciones bajas de unidades de crecimiento.

En el caso más general, el campo de velocidades - debido a la convección y el campo de concentración interactúan mutuamente.

La distribución de concentración depende de la distribución de velocidades y viceversa. La solución de las ecuaciones de cambio presenta por tanto gran dificultad. Sin embargo, en el caso de densidad de masa total constante (supuesto del que parte [V.45]), la interacción cesa y el campo de velocidades no depende del campo de concentraciones (aunque, por supuesto, persiste la dependencia inversa). Por consiguiente, en este caso, se puede resolver en primer lugar la ecuación de Navier-Stokes y después utilizar la distribución de velocidades obtenida para resolver la ecuación de la (continuidad) difusión.

La caracterización de los campos de concentración es similar para configuraciones idénticas de flujo, pero de diferentes escalas de magnitud. Por esta razón es interesante emplear los números dimensionales de

transporte ([V.33], [V.34] y [V.35]) y expresar las ecuaciones de la difusión en forma dimensional (10). Escogiendo como longitud característica, por ejemplo la distancia sobre la que tiene lugar un cambio mayor en la concentración, a partir de [V.45], resulta:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\vec{w}^* \cdot \nabla) c_A = \frac{D_{AB}}{V_s L} \nabla^2 c_A \quad [V.47]$$

donde  $\frac{V_s L}{D_{AB}} = P_e$ , es el número de Peclet. El número de Peclet juega un papel, en lo relativo a la transferencia de masa, similar al que juega el número de Reynolds en la transferencia de momento en un fluido.

Cuando  $P_e \ll 1$  (lo puede ocurrir a velocidades muy pequeñas o viscosidades muy altas), la contribución de la difusión al flujo de masa global es más relevante que la del flujo convectivo. Cuando  $P_e \gg 1$ , la transferencia convectiva será dominante. Sólomente en la vecindad de la interfase, debido a la reducción de la velocidad del fluido, prevalecerá la difusión: el campo de concentración será de tipo "capa límite".

La correlación entre la distribución de velocidades y concentraciones puede hacerse mediante la razón entre los espesores de la CAPA LIMITE DE VELOCIDAD y la CAPA LIMITE DE CONCENTRACION  $\delta$ .  $\delta$  está gobernado por  $P_e$  de la misma forma que  $\delta_H$  lo está por  $R_e$ .

$$\frac{\delta_H}{\delta} = c \left( \frac{P_e}{R_e} \right)^n \quad [V.48]$$

pudiéndose esperar para  $n$ , valores alrededor de 1 y 1/2. La razón dimensional entre el número de Peclet y el número de Reynolds es el número de Schmidt:

$$S_c = \frac{P_e}{R_e} = \frac{V_s L}{D_{AB}} : \frac{V_s L}{v} = \frac{v}{D_{AB}} \quad [V.49]$$

que depende exclusivamente de las propiedades del fluido (difusividad y viscosidad cinemática) y no de la geometría específica del aporte.

La figura V.12 muestra esquemáticamente los perfiles de velocidad y concentración para un caso hipotético. En líquidos ( $S_c \gg 1$ )  $\delta_H$  excede considerablemente a  $\delta$ .

Consecuentemente, en el caso de una solución ( $P_e \gg 1$ ), el sistema puede ser dividido con respecto a la transferencia de masa en dos regiones:

- 1) La masa global del líquido, en la que la difusión es despreciable. En consecuencia [V.45] se reduce a:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) c_A = 0 \quad [V.50]$$

que tiene una solución con significado físico para  $c_A = \text{constante}$ , es decir, el líquido está "completamente mezclado".

- 2) La región de capa límite en la que la concentración cambia rápidamente en la vecindad de la superficie de reacción. En esta región la difusión debe tomarse en cuenta. Puesto que los gradientes de concentración normales a la interfase (en la dirección  $y$ ) son muy superiores a los paralelos a ella, la ecuación [V.45] puede reducirse a:

$$u \frac{\partial c_A}{\partial x} + v \frac{\partial c_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad [V.51]$$

que es la ECUACION DE LA CAPA LIMITE DE CONCENTRACION. La solución de esta ecuación pasa por establecer las condiciones límite para diferentes configuraciones y permite conocer el espesor  $\delta$  de la capa límite de concentración.

#### V.4.7. Flujo convectivo-difusivo paralelo a una superficie plana.

En el caso del movimiento del fluido paralelo a una superficie plana, la solución de la ecuación de capa límite, de concentración, ha sido ampliamente tratada en la literatura (Schlichting, 1968). El valor de  $\delta$  vendría dado por:

$$\delta = 3 \left( \frac{D_{AB}}{v} \right)^{1/3} \left( \frac{v_x}{V_s} \right)^{1/2} \quad [V.52]$$

o lo que es lo mismo, considerando el número de Schmidt [V.34] y el espesor de la capa límite para esta geometría [V.41], resulta

$$\delta = (S_c)^{1/3} \delta_H \quad [V.53]$$

En consecuencia, el espesor de la capa límite de concentración aumenta con la raíz cuadrada de la distancia (aguas abajo) desde el borde inicial.

Sustituyendo el valor de  $\delta$  en la ecuación de la velocidad de crecimiento [V.32], resulta la expresión configuracional de  $V_c$ , para una cara cristalina que crece en posición paralela al flujo convectivo:

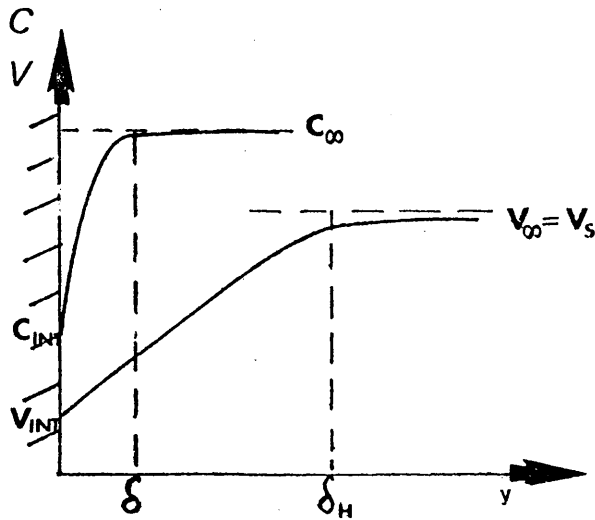


Figura V.12. Comparación esquemática entre la distribución de velocidades y concentraciones en las proximidades de la interfase. (Según Rosenberger, 1979).

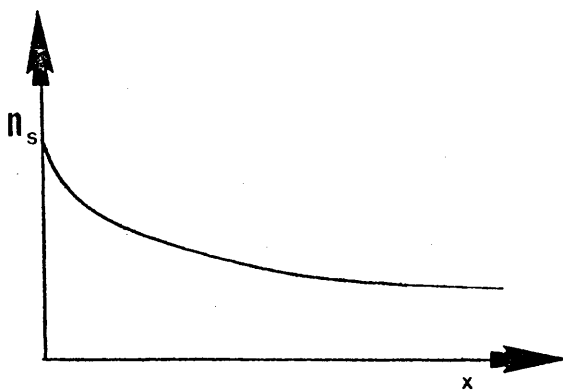


Figura V.13. Flujo de masa hacia una superficie plana de reacción en función de la distancia aguas abajo desde el borde inicial.



$$V_c = \frac{D_v}{\delta} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left( \frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}} \right) = \frac{1}{3} D_v^{2/3} v^{-1/6} \left( \frac{x}{v_s} \right)^{-1/2} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left( \frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}} \right) \quad [V.54]$$

de esta expresión se desprende que el flujo de materia hacia la superficie disminuye con la raíz cuadrada de la distancia aguas abajo del borde inicial  $(x^{-1/2})$ . Este hecho tiene unas consecuencias morfológicas que se considerarán más adelante (ver capítulo VII). La figura V.13 muestra gráficamente lo anterior.

Si se compara [V.52] con la expresión de Carlson para el espesor de la capa límite [VI.17] puede observarse la práctica coincidencia de ambas expresiones configuracionales. El tratamiento del problema - que hace Carlson (1958), se limita a establecer una analogía entre el proceso de transferencia de masa y el proceso de transferencia de calor sobre una superficie plana, utilizando las ecuaciones de Blasius y Pohlhausen.

El método consiste en sustituir la conductividad calorífica por la difusividad y la temperatura por la concentración. El número de Prandtl pasa de esta forma a ser el número de Schmidt. El significado - físico que puede extraerse de este tratamiento es similar, aunque menos riguroso que el expresado anteriormente: De hecho el artículo presenta una curva análoga a la de la figura V.13, y de ella extrae unas conclusiones que sirven de base a la interpretación de las inclusiones generadas durante el proceso - de crecimiento, en cristales de A.D.P. y K.D.P.

La expresión configuracional de Carlson se ha utilizado pródigamente incluso para situaciones geométricas que nada tienen que ver con la de partida.

Una limitación importante de este tratamiento la constituye el hecho de que ignora el término advectivo al considerar el flujo de masa a través de la interfase. Esto es consecuencia de que en el caso de - flujo de calor sobre una superficie, la advección no existe.

En la literatura de crecimiento cristalino se usa con mucha frecuencia el término de "CAPA LIMITE ESTANCADA" (o INAGITADA). Este concepto no tiene nada que ver con la CAPA LIMITE HIDRODINAMICA (o de velocidad), ni con la CAPA LIMITE DE CONCENTRACION (o de DIFUSION DE VOLUMEN) aunque se las confunda de una manera generalizada. El concepto de capa límite estanca da no responde a un estudio de la configuración hidrodinámica, si no a un mode lo empírico, de uso común en química industrial, con buen ajuste experimental pero sin significado físico real. En este modelo no se abordan las complejas - condiciones de dinámica de fluidos, sino que se correlacionan con una capa es tancada, cuyo espesor se escoge de modo que el flujo teórico normal a la inter fase (considerado sólo como difusivo y advectivo) coincida con el real.

#### V.4.8. Flujo convectivo-difusivo perpendicular a una superficie plana.

El caso de un fluido en movimiento, que incide - perpendicularmente a la interfase se ha tratado raramente en la literatura. Uni camente se aborda en trabajos sobre flujo de vapor (stagnation flow) en reacto res epitaxiales.

La primera consecuencia que se deriva del modelo hidrodinámico, es que, al ser constante el espesor  $\delta_H$  de la capa límite de ve locidad, sobre toda la cara, sucede lo mismo con el espesor de la capa límite de concentración y el aporte es homogéneo sobre toda la superficie. Este hecho

es significativamente diferente del caso anterior (flujo paralelo) y tiene unas implicaciones morfológicas que también lo son.

Para el caso del crecimiento en solución, Rodríguez (1976,b) hace un tratamiento tomando como base la isoterma de Langmuir. - Supone este autor que en estas condiciones (flujo convectivo perpendicular a la interfase) existe un régimen turbulento sobre la cara, que provee unidades cristalinas igualmente distribuidas en todas las partes de esta. El incremento de la velocidad de la solución, produce el efecto de incrementar la concentración de unidades cristalinas sobre la superficie, y, consecuentemente, la velocidad de crecimiento. La velocidad de la solución es directamente proporcional a la presión del líquido cuando el flujo es laminar. En consecuencia, el flujo de solución puede considerarse como una presión sobre la superficie del cristal que incrementa la concentración de unidades cristalinas sobre ella. Empleando la isoterma de Langmuir, resulta:

$$V_c = K_r c_0^n \left( \frac{K_L V_s \sigma}{1 + K V_s} + \frac{\sigma_{i0}}{1 + K V_s} \right)^n \quad [V.55]$$

donde  $K_L$  es la constante de la isoterma de Langmuir,  $K_\sigma$  la constante de velocidad de reacción y  $\sigma_{i0}$  la concentración en la interfase cuando  $V_s=0$ .

Aunque la ecuación [V.55] tiene un buen ajuste experimental (Rodríguez contrasta los valores teóricos con los datos experimentales para el caso del cloruro sódico), tiene la limitación conceptual de no constituir una explicación satisfactoria de la hidrodinámica y los fenómenos físicos que esta conlleva (ver sección V.4.5.). El tratamiento, en base a la ecuación de capa límite de concentración permite obtener unos resultados que implican unos conceptos físicos válidos.

#### V.4.9. Transferencia de masa a caras en posición de sombra.

El problema de la transferencia de masa a una cara en "posición de sombra" es difícilmente tratable cuantitativamente partiendo de la ecuación de capa límite de concentración. Como se dijo en un principio, las expresiones configuracionales son aplicables a geometrías sencillas, que implican un régimen laminar, y ese no es el caso. Tal como se expresaba en la sección V.4.2, para números de Reynolds bajos ( $Re < 87$ ), en la parte trasera del cristal se establece una zona de remolino cerrada, llamada región del "fluido muerto".

La primera aproximación que puede hacerse a la resolución del problema, desde el campo de la hidrodinámica, consiste en considerar las implicaciones que tiene el hecho de que la zona turbulenta sea "cerrada". En toda la región de fluido muerto, el líquido tiene un comportamiento viscoso ( $Pe \ll 1$ ) y la contribución de la difusión al flujo de masa global es más relevante que el flujo convectivo. La totalidad de esta región se comporta por tanto como una capa límite, más o menos irregular en la que las fuerzas de viscosidad dominan a las inerciales. Por otra parte, el hecho de que la zona de remolino sea cerrada (los experimentos de visualización de flujo muestran que los remolinos son grandes, lentos y sumamente estables (ver fig. V.7)), implica que el límite de la zona de fluido muerto es también una franja de brusca caída de concentración, pues no hay aporte convectivo que atraviese ese límite.

Si hidrodinámicamente el problema es claro, definir las líneas de igual concentración que resultan de esta situación, resulta bastante difícil. Se han aplicado métodos interferométricos con objeto de lle-

gar a una visualización de estas líneas sin resultados positivos.

Ello nos ha llevado a emitir una hipótesis de trabajo, en base a consideraciones geométricas, que se contrastará posteriormente con datos de velocidades de crecimiento reales. El problema reside, como siempre, en obtener el valor de  $\delta$  y de la concentración en la interfase. La figura V.14 representa una aproximación intuitiva a la configuración de líneas de equiconcentración. Una configuración de este tipo implicaría que la concentración de la interfase no es uniforme para una cara con esta orientación. En efecto, la concentración iría disminuyendo desde los bordes hasta el centro con una caída brusca. El espesor del halo de difusión sería por consiguiente distinto para distintas zonas de la cara, lo que indudablemente ha de tener unas consecuencias morfológicas, como se verá en posteriores capítulos. Si se considera la velocidad de crecimiento de la zona central de la cara, resultaría aproximadamente:

$$\delta_s \approx \frac{1}{2} L + \delta \quad [V.56]$$

Siendo  $\delta_s$  el espesor de la capa límite de concentración de la cara en posición paralela al flujo (ver ecuación [V.52]) y L la longitud de la arista.

Aplicando la ecuación [V.32] se obtiene:

$$V_c = - \frac{D_v}{1/2 L + \delta} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left( \frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}} \right) \quad [V.57]$$

Puesto que  $\delta$  es de un orden de magnitud mucho menor que  $\frac{1}{2} L$ , su influencia en la velocidad de crecimiento va a ser mínima. -

Como, por otra parte, en la ecuación [V.57], el único término que depende de la velocidad de la solución es  $\delta$ , se deduce fácilmente que  $V_c$  va a estar poco influenciado por la velocidad de la solución (siempre dentro de números de Reynolds bajos < 87), lo cual es contrastable empíricamente.

Para números de Reynolds mayores, los remolinos de la zona de fluido muerto se hacen libres y los planteamientos anteriores dejan de ser válidos. Las líneas de flujo tienen la distribución de la figura V. 8.d, y la convección comienza a jugar un papel primordial como mecanismo de transporte hacia esta cara, salvo, como en otros casos, en una estrecha franja o capa límite de difusión. Los valores de  $V_c$  se van a aproximar, por tanto, a los de caras homólogas en posición paralela al flujo.

#### V.5. CONCLUSION: ANISOTROPIA EN EL APORTE A CARAS HOMOLOGAS.

El estudio de la difusión de volumen, a partir de la configuración de flujo, plantea, como consecuencia evidente del modelo teórico, que cuando un cristal crece en condiciones de convección, en el seno de una solución, el aporte de unidades cristalinas no es isótropo.

En efecto, como se ha visto en las secciones anteriores, el transporte de unidades cristalinas, desde la masa de la solución hasta la superficie del cristal, es un proceso complejo. En este proceso se conjugan fenómenos convectivos y difusivos, que conducen, para cada orientación específica de la interfase respecto a las líneas de corriente, a una distribución también específica de velocidades y concentraciones. Las capas límite hidrodinámica y de concentración, son tan sutiles que resultan enormemente modificables con la orientación. Se ha estudiado el crecimiento cristalino para caras paralelas, perpendiculares y en posición de sombra respecto al flujo, aisladamente, llegando a expresiones diferentes.

Si se considera el conjunto de caras de un cristal que crece en el seno de una solución, van a coexistir caras (homólogas o no) con orientaciones diferentes respecto al flujo convectivo. Ello va a implicar una anisotropía en el aporte. De este modo, caras homólogas, con diferente orientación, van a tener un desarrollo diferente (11) en función de su orientación respecto al flujo (12).

Por otra parte incluso a nivel de cara el aporte no es isótropo, sólomente sucede esto en caras perpendiculares al flujo. Lógicamente este fenómeno ha de tener también unas implicaciones morfológicas que estudiaremos en capítulos posteriores.

Por supuesto, para que esta anisotropía en el aporte se de o se manifieste, el régimen hidrodinámico global ha de ser laminar ( $Re < 120$ ) y el crecimiento ha de estar controlado por los procesos de difusión de volumen (ver sección IV.5.1).

Finalmente es de señalar que la existencia de una anisotropía en el aporte no es un fenómeno específico de la convección. En condiciones de difusión pura (difusión en geles) o "casi" pura (crecimiento en gota) pueden darse fenómenos de este tipo. Basta con que haya un gradiente general de concentraciones, independiente del creado en torno al cristal.

La figura V.2 muestra las líneas de igual concentración en el entorno de un cristal que crece por difusión en unas condiciones de total isotropía. Se supone que a una determinada distancia las líneas de igual concentración son circunferencias y el aporte radial e isótropo sobre las caras. (Amelinckx, 1950), (Goldsztanb, 1968), (Solc, 1969).

La razón de esta geometría radial del aporte es de fácil comprensión si se considera el proceso de crecimiento desde el mismo estadio de la nucleación (Prieto et al., 1979).

Sea, en una primera aproximación, una solución de concentración  $c$ , uniformemente distribuida en un espacio  $(x,y,z)$  en la cual, por fluctuaciones locales, se produce un pozo de energía (concentración) en un punto  $P$ , donde la concentración toma el valor  $c_0$  de saturación. Esta perturbación establece un flujo de sustancia hacia  $P$ . En este caso, el coeficiente de difusión, si la solución es isotrópica, es independiente de la dirección y el campo de difusión que se crea alrededor de  $P$  es centrosimétrico y radial.



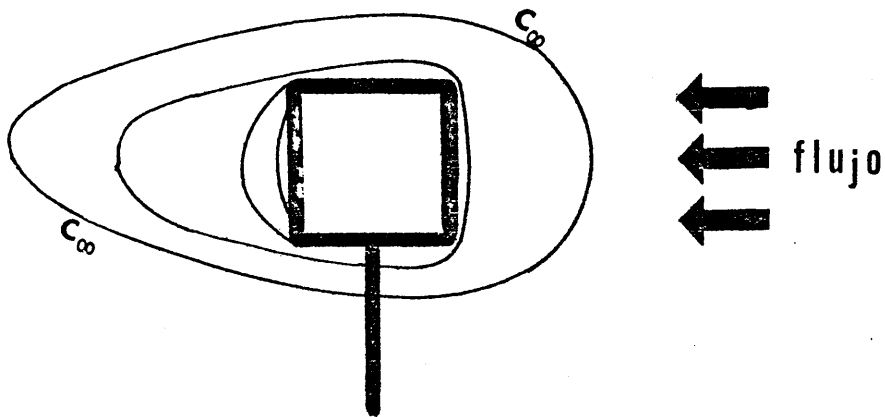


Figura V.14. Distribución de líneas de igual concentración en torno a una cara en posición de sombra.

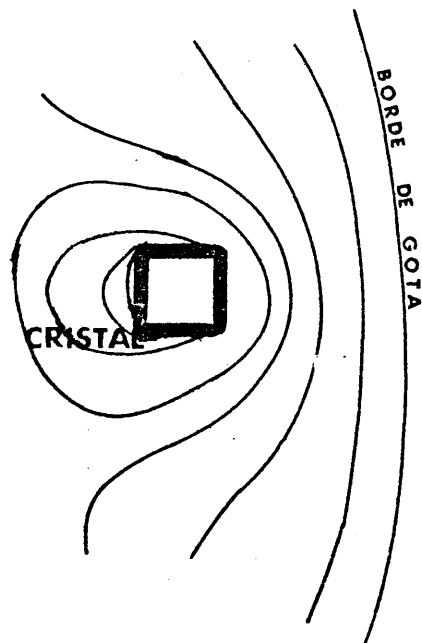


Figura V.15. Distribución de líneas de igual concentración en torno a un cristal de  $\text{ClNa}$  que crece en las proximidades del borde de una gota de solución saturada.

Si el núcleo de la nueva fase es mayor que el tamaño crítico, esta se desarrollará esféricamente, hasta que el núcleo alcanza un tamaño, a partir del cual la relación energía de superficie/energía de volumen se hace la unidad y comienzan a manifestarse las caras planas. La existencia de caras planas altera la geometría circular de las isolíneas de concentración en las proximidades del cristal, tal como se indicaba en la figura V.2.

Una situación de este tipo es la que se da en el centro de una gota de solución por lenta evaporación de esta. Sin embargo, cuando se estudia el problema en las proximidades del borde de la gota, la geometría de las líneas de igual concentración varía sustancialmente.

Se ha estudiado la distribución de líneas de equiconcentración para el caso de cristales que crecen en el borde de una gota de solución saturada. Se emplearon soluciones de Hexametileno Tetramina, Borato sódico, Fosfato monopotásico, cloruro sódico y Nitrato Potásico. El método utilizado para la visualización de las líneas fué el microscopio interferométrico descrito en la sección III.2. Los resultados que se muestran en la figura V.15 son significativamente coincidentes con los de la figura V.14. Las implicaciones morfológicas han de serlo también. La razón reside en que el menor espesor de la gota en el borde, unido a un valor idéntico de la evaporación, crea un gradiente de concentraciones.

Situaciones similares pueden presentarse por ejemplo como consecuencia de un gradiente de temperaturas que condiciona un gradiente general de concentraciones. Las consecuencias morfológicas van a ser también similares. En sucesivos capítulos se abordan estas consecuencias y la contrastación del modelo teórico general con datos reales de velocidades de crecimiento.

## NOTAS.V.

- (1) El concepto de velocidad media de flujo se construye de acuerdo con:

$$\vec{v}_m = \sum_i a_i \vec{v}_i$$

donde  $a_i$  puede expresarse por ejemplo en fracciones de concentración siendo  $\sum a_i = 1$ . El movimiento difusivo de la especie  $i$  puede de esta forma - describirse tomando como "marco de referencia" la velocidad de flujo media.

Se pueden definir muchas velocidades medias diferentes en función del camino escogido para expresar  $a_i$  (velocidad media de masa, molar, de volumen, etc.). En el caso de  $\vec{v}^*$  (velocidad media de masa):

$$a_i = \rho_i / \rho = c_i$$

donde  $c_i$  es la fracción de masa de  $i$  y  $\rho$  la densidad de masa total (local).

De este modo:

$$\vec{v}^* = \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i \vec{v}_i = \sum_i c_i \vec{v}_i$$

Empleando estas velocidades medias se puede formular el flujo total de un componente,  $n_i$  relativo a un marco de observación. Escogiendo  $\vec{v}^*$ , el flujo total de masa de  $i$  se expresa como la suma del - "flujo de convección" y el "flujo de difusión" respecto a  $\vec{v}^*$ :

$$n_i = \rho_i \vec{v}_i = \rho_i \vec{v}^* + \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*) = \rho_i \vec{v}^* + \vec{J}_i^*$$

tal como se expresa en [V.1].

- (2) Quizás sea necesario señalar, ya que este texto va dirigido a naturalistas, que el operador habla,  $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k})$ , que se utilizará a lo largo del texto tiene los siguientes significados (al actuar sobre magnitudes escalares o vectoriales):

$\nabla S$  = gradiente de  $S$

$\nabla \cdot \vec{v}$  = divergencia de  $\vec{v}$

$\nabla \times \vec{v}$  = rotacional de  $\vec{v}$ .

- (3) La palabra fuerza no tiene aquí un sentido Newtoniano, sino que se ajusta a la terminología de la moderna Termodinámica de los procesos irreversibles.
- (4) La ley es por tanto fenomenológica.
- (5) Como se ha dicho, gran número de leyes fenomenológicas describen los procesos irreversibles en forma de proporcionalidades (Ley de Fick, ley de Fourier, ley de Ohm, etc...). Estas leyes no dan sin embargo cuenta de los complejos fenómenos cruzados. Una teoría realmente sistemática y general de la TERMODINAMICA DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES se ha elaborado en base al teorema de Onsager (ver de Groot, 1968). El tratamiento de Rosenberger se realiza en base a esta teoría.
- (6) Se puede hacer este reemplazamiento porque se ha supuesto que  $\mu_j$  sólo depende de la composición.
- (7) Stefan en 1882 estudió la evaporación difusiva de agua a través de una columna estancada de aire, llegando a conclusiones similares.
- (8) Se consideran líquidos "Newtonianos" a aquellos que cumplen la ley de Newton de la viscosidad. "La fuerza tangencial que una capa ejerce sobre la contigua, de un fluido en movimiento, es proporcional al área de la superficie de contacto, y el gradiente de velocidad normal a la dirección de -

deslizamiento".

- (9) El tratamiento de la dinámica de fluidos viscosos y no viscosos (Fórmula de Poiseuille y ecuación de Bernoulli) puede consultarse en cualquier manual básico de mecánica física (ver por ejemplo (Bru, 1963), pags 199 a 204).
- (10) Se define  $\vec{w}^* = \vec{v}^*/V_S$  donde  $V_S$  es la velocidad libre de corriente (velocidad de la solución).
- (11) Las caras de mayor velocidad de crecimiento tienden a tener un desarrollo menor (Alexandru, 1969).
- (12) Es de señalar que el planteamiento recíproco no es cierto. Es decir, el hecho de que caras homólogas presenten un desarrollo diferente no implica necesariamente una anisotropía en el aporte. La presencia de una diferente proporción de imperfecciones es una explicación alternativa e incluso más general (Burton, Cabrera y Frank, 1951).

VI. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL CRECIMIENTO CRISTALINO EN  
CONDICIONES HIDRODINAMICAS DEFINIDAS.

## VI.1. INTRODUCCION.

En el presente capítulo se aborda el estudio de la hidrodinámica (o, de una manera más amplia, de la geometría del aporte) en la cinética de crecimiento cristalino, en base a datos experimentales. Se ha estudiado la variación de la velocidad de crecimiento con la velocidad de la solución, para caras homólogas (Cristalográficamente equivalentes) con diferente orientación respecto al flujo convectivo. El estudio se ha realizado con diferentes sustancias (fosfato monopotásico (K.D.P.), cloruro sódico y nitrato sódico), si bien el estudio más detallado se ha centrado en el fosfato monoamónico (A.D.P.).

El objeto de este estudio radica en la contrastación teoría-experimento de las hipótesis configuracionales de capítulos precedentes. El test, con perfecto ajuste cualitativo, sirve de base para delimitar el campo de validez de las expresiones configuracionales de la velocidad de crecimiento.

Por otra parte, con objeto de extender las conclusiones a geometrías de aporte análogas, pero de diferente significado físico, se ha estudiado estadísticamente la relación entre la velocidad de crecimiento de caras homólogas, con diferente orientación respecto a las líneas de equiconcentración. El estudio, realizado en "borde de gota" (ver V.5) se ha extendido, además de a las sustancias citadas, al borato sódico, hexametileno tetramina, sulfato magnésico heptahidratado, cloruro potásico y nitrato potásico.

En la sección IV.6.2. se hablaba de que, en la literatura de química industrial, se considera a la disolución como controlada exclusivamente por la difusión de volumen (Garside and Mullin, 1968). Si bien,

como se discutía en dicha sección, esta consideración no tiene por que ser -  
"exactamente cierta", si se puede considerar, a efectos prácticos, como "apro-  
ximadamente válida".

El estudio de la cinética de disolución constitu-  
ye una vía CONVERGENTE y a la vez COMPLEMENTARIA para la contrastación teoría  
-experimento.

-Convergente, porque la velocidad de disolución ha de estar influida por la  
orientación respecto al flujo, de la misma manera que la velocidad de crecimiento  
to.

-Complementaria, porque permite el cálculo de la sobresaturación en la interfase  
fase,  $\sigma_{int}$ , (ver IV.6.2) para una velocidad de crecimiento dada. Precisamente,  
este es el único dato cuyo desconocimiento impedía chequear las expresiones -  
configuracionales también cuantitativamente.

Por estas razones se ha estudiado la cinética de  
disolución del fosfato monoamónico, y sus resultados se han utilizado junto -  
con los de cinética de crecimiento para alcanzar un segundo nivel de contrastación  
ción.



## VI.2. CURVAS $V_c - V_s$ PARA CARAS CON DIFERENTE ORIENTACION RESPECTO AL FLUJO.

### VI.2.1. Experimental y "modus operandi".

Para estudiar la cinética de crecimiento de las sustancias anteriormente citadas, se ha empleado el aparato de crecimiento de cristales por convección forzada descrito en la sección III.1.

Puesto que de lo que fundamentalmente se trata es de conocer las velocidades de crecimiento en función de la convección, el método de trabajo ha consistido en mantener fijas dos de las variables que permite controlar el sistema (temperatura y sobresaturación) y observar la variación de la velocidad de crecimiento, en función de la velocidad de la solución.

De este modo, las experiencias se pueden agrupar en series, que tienen de común una  $T$  y  $\sigma$  fijas. En cada serie se estudia la relación  $V_c - V_s$  para caras homólogas en posición perpendicular, paralela y de "sombra" con respecto al flujo, representandose los resultados mediante una curva.

En el caso del fosfatomonoamónico se han obtenido las curvas  $V_c - V_s$  para  $T=29^\circ\text{C}$ , y para unas sobresaturaciones de 1.2, 1.71, 2.45 y 3.92 %. Para el K.D.P. se ha obtenido la curva  $V_c - V_s$  para  $T=29^\circ\text{C}$  y  $\sigma=1.8\%$ . Las curvas del cloruro sódico y del nitrato sódico se han realizado a la misma temperatura y a unas sobresaturaciones del 0.007 y 0.012%, respectivamente. Cada serie consta de una media de 9 experiencias, si bien en algunos casos este número es mayor. Por otra parte, y con el objeto de apreciar la dispersión de los datos, algunas experiencias se han repetido, emplandose semillas diferentes. En total se han realizado 82 experiencias de crecimiento y 18 de disolución, -

lo que equivale a 264 días de experimentación (se calcula una media de 3 días - por experiencia de crecimiento y un día por experiencia de disolución).

Para realizar una experiencia, en primer lugar se fija la temperatura de la cámara de saturación a la que se quiere trabajar. Es to se hace mediante el termómetro de contacto unido a la fuente de calor que actúa sobre esta cámara. La temperatura se afina mediante la lectura de termómetro digital, una de cuyas sondas se encuentra también en la cámara de almacenamiento. Una vez fijadas estas condiciones, se pasa a obtener una solución sa turada a esta temperatura, manteniéndose parada la bomba y trabajando únicamen te con la cámara de almacenamiento.

Una vez que la solución se encuentra saturada (lo que puede observarse añadiendo cristales de la sustancia y comprobando que no se disuelven) se puede comenzar el crecimiento.

Para ello, previamente, se fija el valor de la so bresaturación con la que se quiere trabajar, o lo que es lo mismo, la temperatura de la célula de cristalización. Esto se hace mediante el termómetro de contacto situado a la salida de esta cámara, que, conectado al termoregulador, actúa obligando a este a producir el descenso de temperatura deseado entre las dos cámaras.

A continuación se introduce el germen en la célula de cristalización y se conecta la bomba. La velocidad de la solución se regula mediante un reostato, midiéndose su valor en el rotámetro.

A partir de aquí, todo se reduce a tomar fotografías periódicamente mediante el fotomicroscopio, para calcular el desplazamiento.

to de las diferentes caras del germen (en una dirección perpendicular a estas), en función del tiempo. A este desplazamiento en función del tiempo es a lo que se denomina "velocidad lineal de crecimiento",  $V_c$ . La figura VI.1 muestra una serie de fotografías tomadas a lo largo de una experiencia.

En la figura VI.2 puede observarse, a título de ejemplo el método seguido para el cálculo de la velocidad de crecimiento. De esta figura también se desprende que la velocidad de crecimiento es constante a lo largo del tiempo, excepto para bajas sobresaturaciones. Este último hecho es fácilmente explicable si se tiene en cuenta que a estas sobresaturaciones, en el caso del A.D.P., el mecanismo de crecimiento de las caras  $\{101\}$ , es puramente B.C.F. (ver cap. IV). La disminución de la relación Imperfecciones-Superficie cristalina, a lo largo del tiempo, conduce a un descenso de  $V_c$ . No obstante, en general  $V_c$  puede considerarse constante para unas condiciones dadas, y reducirse la toma de fotografías a dos o tres para cada experiencia.

Puesto que la orientación de las caras con respecto a las líneas de corriente es uno de los elementos esenciales a considerar, en todas las experiencias se ha tenido gran cuidado con la disposición de las semillas. La figura VI.3 ilustra esa disposición para semillas de las diferentes sustancias empleadas. En términos generales se distingue entre caras en posición perpendicular, paralela y de "sombra" con respecto al flujo (1, 2, 3 en la figura, respectivamente).

#### VI.2.2. Resultados.

Siguiendo la secuencia experimental descrita se han establecido las curvas  $V_c-V_s$  para el fosfato monoamónico, Fosfato monopotá



Figura VI.1. Secuencia de fotos a lo largo de dos experiencias de cre-  
 cimiento realizadas bajo las mismas condiciones, utilizan-  
 dose distintos gérmenes. Fosfato Monoamónico,  $T = 29^{\circ}\text{C}$ ;  
 $\sigma = 2,45 \%$ ;  $V_s = 1.15 \text{ cm/seg.}$

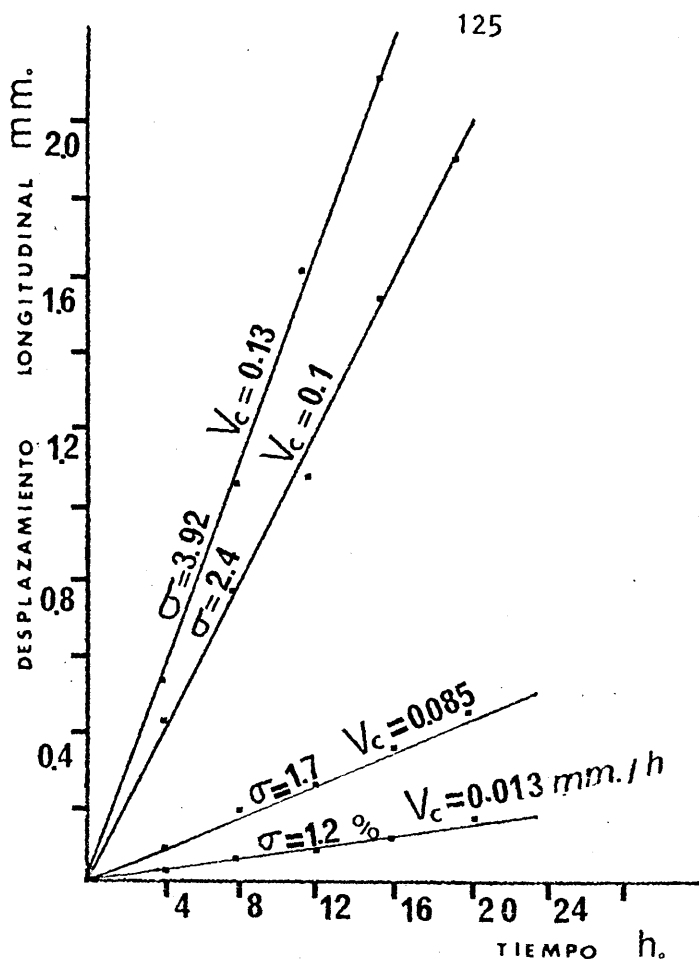


Figura VI.2. Cálculo de la velocidad lineal de crecimiento para diferentes valores de la sobresaturación.  $T=29^{\circ}\text{C}$ ,  $V_s=1\text{ cm/seg.}$  Caras  $\{101\}$  perpendiculares al flujo A.D.P.

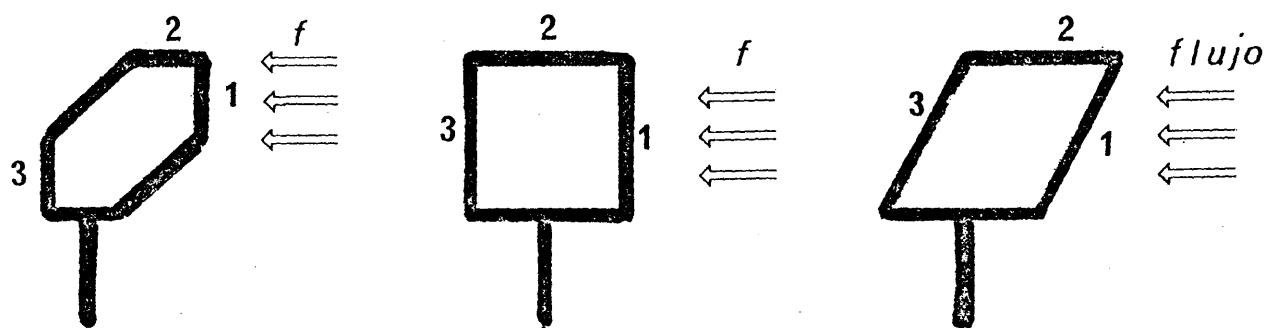


Figura VI.3. Orientación de los gérmenes respecto al flujo convectivo.  
a) Caso del A.D.P. y K.D.P. caras  $\{101\}$  en posición perpendicular paralela y de sombra (1,2,3) respectivamente. b) Caras  $\{100\}$  del ClNa. c) Caras  $\{10\bar{1}1\}$  del Nitrato sódico.

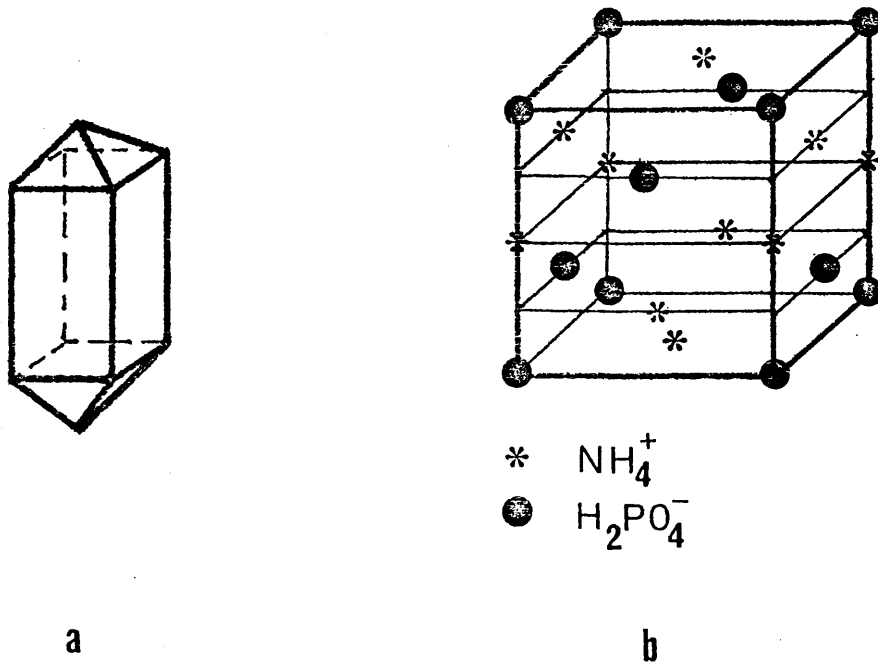


Figura VI.4. a) Forma de equilibrio de los cristales de A.D.P. a su pH natural.  
b) Estructura del A.D.P.

sico y Nitrato sódico.

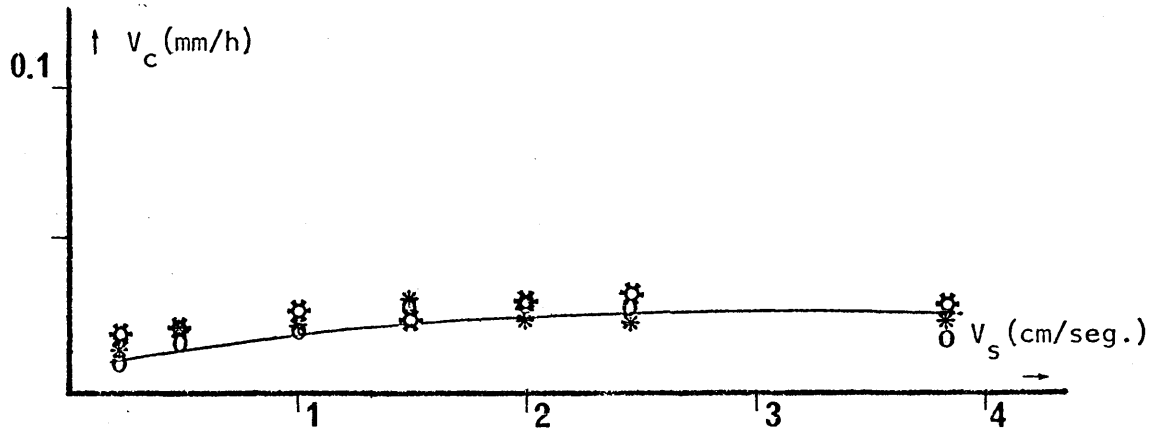
El estudio más detallado se ha realizado con el A.D.P. Los cristales de esta sustancia muestran la morfología de equilibrio y la estructura de la figura VI.4, a su P.H. natural. Dicha forma de equilibrio consiste en la combinación de un prisma y una bípíramide tetragonal. De la estructura se deduce que la red, en las caras {100}, está formada por iones de ambos signos, mientras que las caras {101} están formadas por capas alternas con iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ . Byteva (1966) utiliza el método de Hartmant-Perdok (Hartmant, 1953) para calcular la energía de unión (attachment) a las caras {101} y {100} del A.D.P. Parte para ello del estudio de P.B.C's (1) realizado por Hartmant (1956) para el K.D.P (2). A partir del cálculo de las energías de unión establece el hábito teórico del A.D.P. (3). Este resulta ser:

$$\frac{v_{101}}{v_{100}} = \frac{E_{101}}{E_{100}} = 2.3$$

siendo  $E_{101}/E_{100}$ , la relación entre las energías de unión (attachment) a ambos tipos de caras.

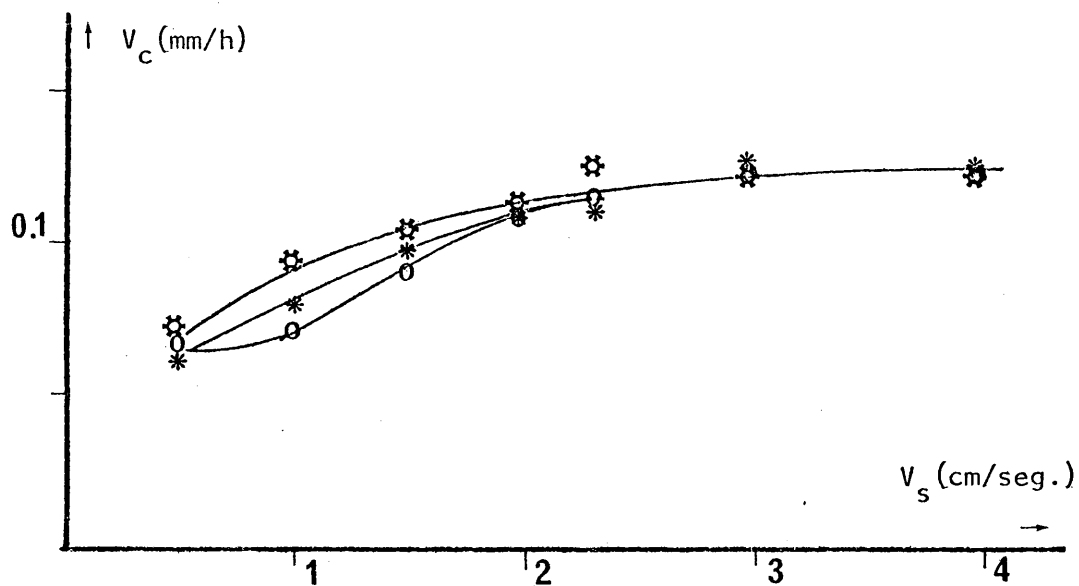
Ello explica la mayor velocidad de crecimiento de {101} respecto a {100}. A bajas sobresaturaciones, la velocidad de crecimiento de las caras prismáticas es poco apreciable, a no ser que las experiencias se prolonguen durante largo tiempo. Por esta razón el presente estudio cinético se centra en las caras {101}. La disposición de las semillas se describe en la figura VI.3.

Toda las series de experiencias se han realizado a 29°C. Las figuras VI.5, VI.6, VI.7 y VI.8 muestran las curvas  $V_c - V_s$  corres-



(\*,\*,0) Posición perpendicular, paralela y de sombra.

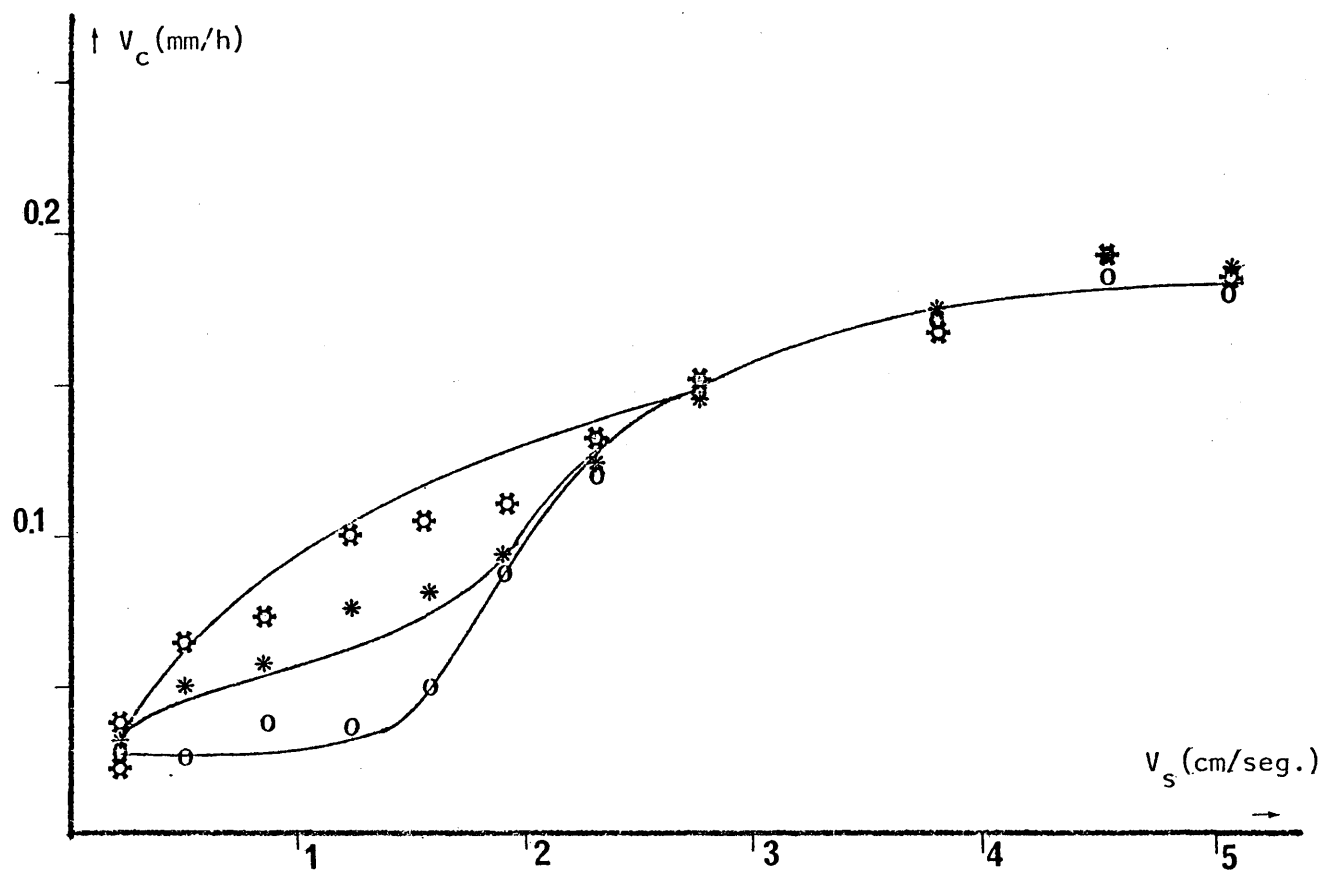
Figura VI.5. Curva  $V_s-V_c$  para el caso de las caras {101} del A.D.P.  
 $\sigma=1.2\%$ ,  $T=29^\circ\text{C}$ .



(\*,\*,0) Posición perpendicular, paralela y de sombra.

Figura VI.6. Curva  $V_s-V_c$  para el caso de las caras {101} del A.D.P.  
 $\sigma=1.71\%$ ,  $T=29^\circ\text{C}$ .





(⚙,\*,0) Posición perpendicular, paralela y de sombra.

Figura VI.7. Relación entre velocidades de crecimiento y velocidad de la solución de las caras {101} de A.D.P.  $\sigma=2'4\%$ ,  $T=29^\circ\text{C}$ .

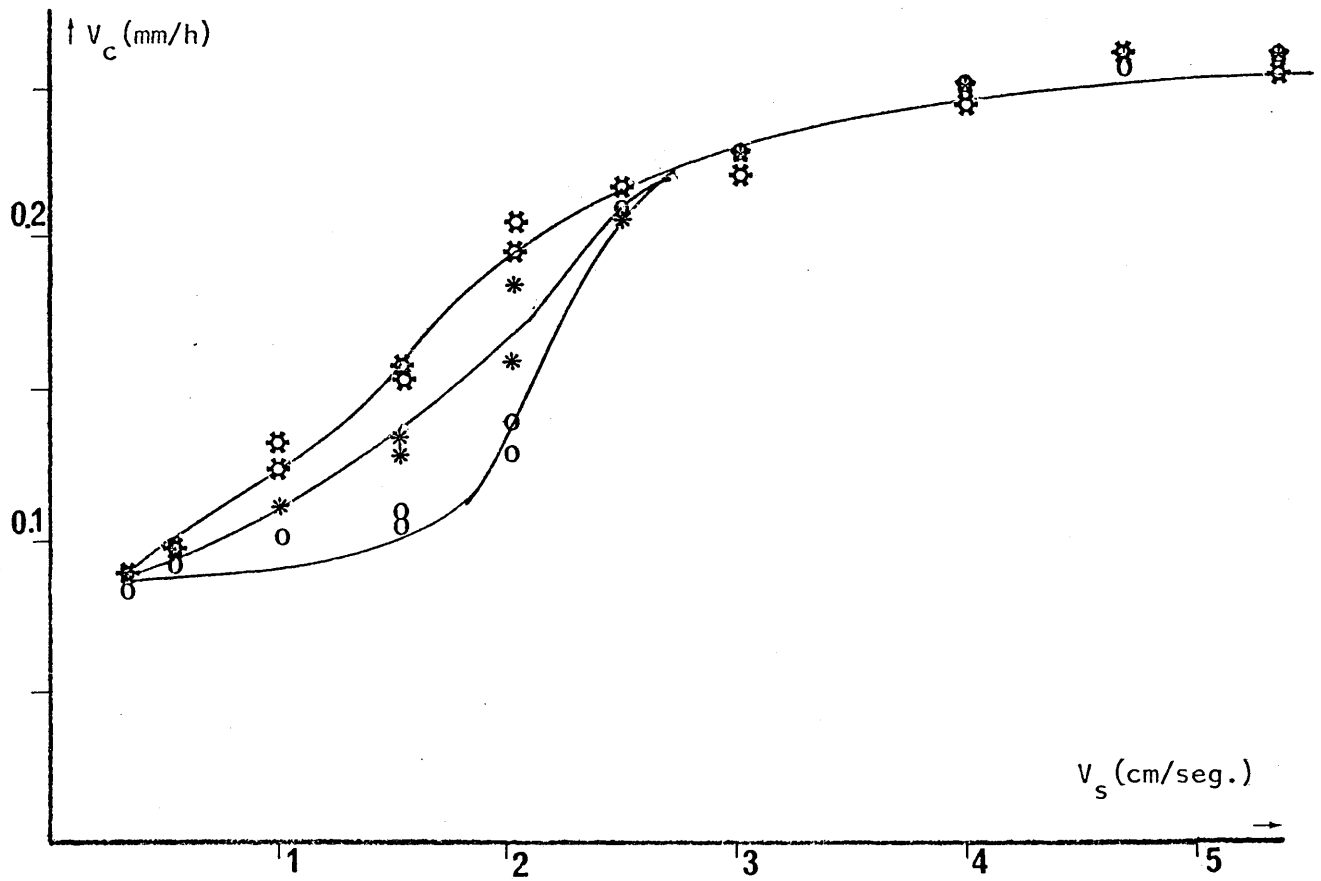


Figura VI.8. Curva  $V_s - V_c$  para las caras  $\{101\}$  de A.D.P.  $\sigma=3'92\%$ ,  $T=29^\circ\text{C}$ .

pondientes a una sobresaturaciones de 1.2, 1.71, 2.4 y 3.92 % respectivamente.

Del análisis de estas curvas pueden deducirse varios elementos comunes:

- 1. Para altos valores de la velocidad de la solución, la velocidad de crecimiento apenas se altera con el incremento de  $V_s$ .
- 2. Para valores de  $V_s$  mayores de 2.5 cm/seg, la velocidad de crecimiento de las caras en posición 1, 2 y 3 tiende a ser idéntica.
- 3. Las caras en posición de sombra apenas experimentan aumento en su velocidad de crecimiento al aumentar la velocidad de la solución, para  $V_s < 1.5$ . A partir de este punto las curvas de las caras en posición 3 experimentan una inflexión.
- 4. Las velocidades de crecimiento  $V_{c_1}$ ,  $V_{c_2}$  y  $V_{c_3}$  tienen valores respectivamente decrecientes para valores de  $V_s$  comprendidos entre 0.5 y 2.5 cm/s. Para valores de  $V_s < 0.5$  cm/s los valores de las velocidades de crecimiento vuelven a converger.

Comparando entre si las curvas de diferentes sobresaturaciones, pueden sacarse además las siguientes conclusiones:

- 5. El valor de  $V_c$  correspondiente a la asíntota de la curva aumenta con la sobresaturación. La figura VI.9.a. ilustra este fenómeno.
- 6. El valor de  $V_s$  para el cual la curva  $V_c - V_s$  se comienza aproximar al valor asintótico aumenta también con la sobresaturación. (Se ha tomado este punto para una distancia entre curva y asíntota de 0.0025mm/n. En la figura VI.9.b. se recogen estos datos.

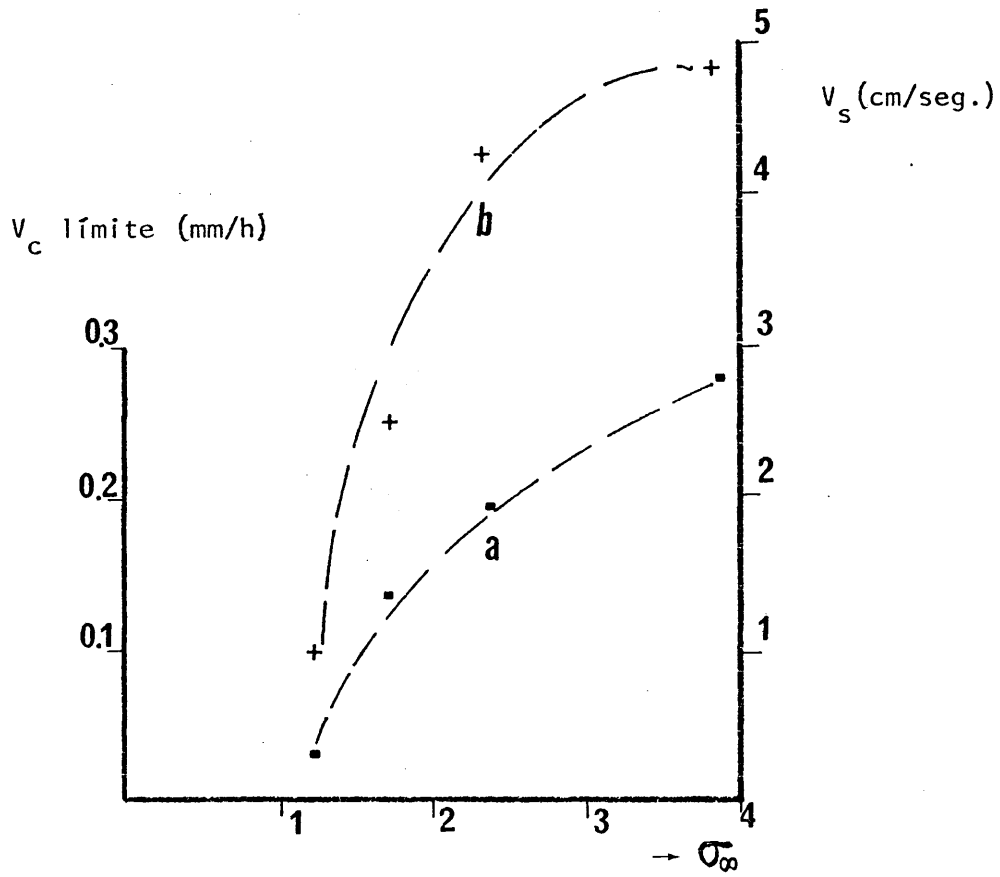


Figura VI.9. a) Relación entre los valores asintóticos de  $V_c$ , en las curvas  $V_c - V_s$ , y la sobresaturación. Caso del A.D.P.  $T=29^\circ\text{C}$ .

b) Relación entre los valores de  $V_s$  para los cuales se alcanza la asíntota y la sobresaturación.

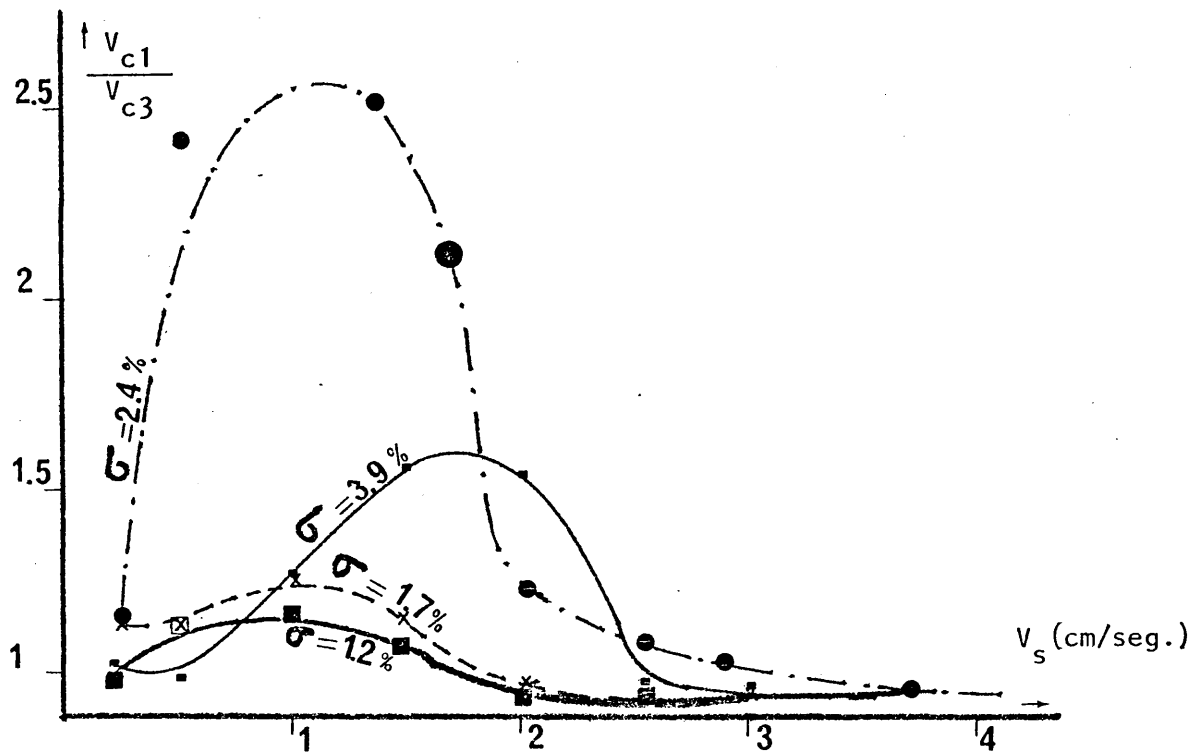


Figura VI.10. Relación entre las velocidades de crecimiento de las caras perpendiculares al flujo ( $V_{c1}$ ) y en posición de sombra ( $V_{c3}$ ) para diferentes valores de  $V_s$  y diferentes sobresaturaciones.  $T=29^{\circ}\text{C}$ .

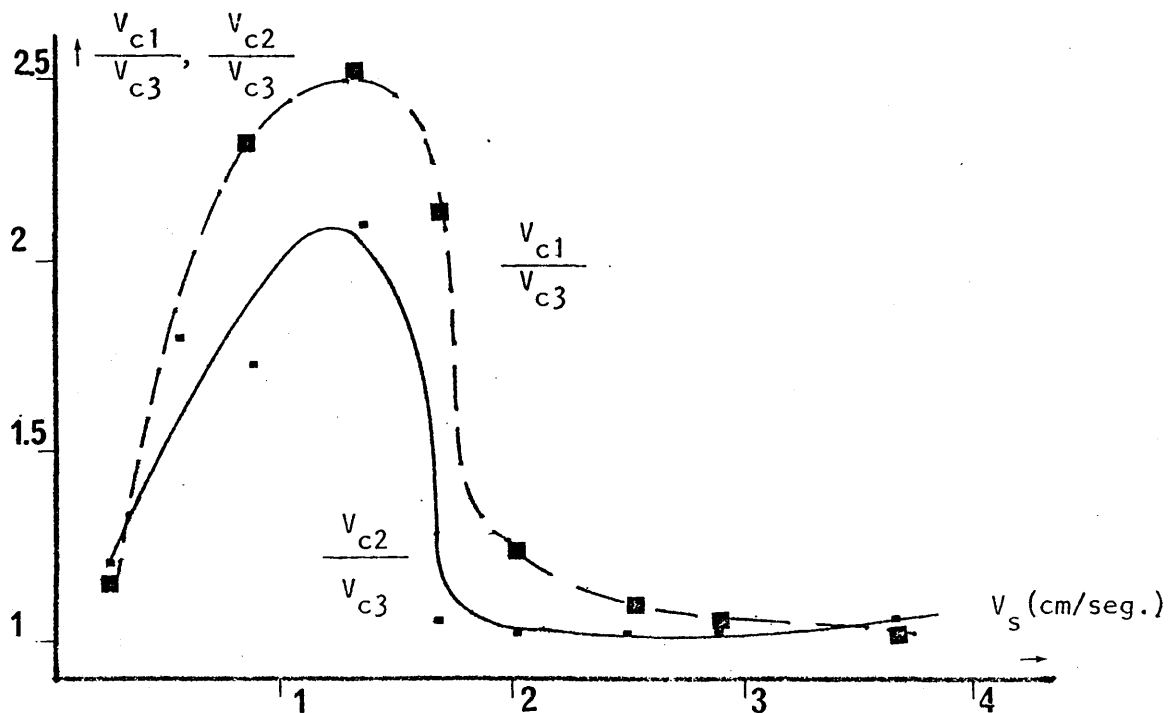


Figura VI.11. Relación entre las curvas  $V_{c1}/V_{c3} - V_s$  y  $V_{c2}/V_{c3} - V_s$ . Sobresaturación = 2'4%;  $T=29^{\circ}\text{C}$ .

- 7. La diferencia entre los valores de  $V_{C_1}$ ,  $V_{C_2}$  y  $V_{C_3}$  (dentro del rango  $0.5 \text{ cm/s} < V_S < 2.5 \text{ cm/s}$ ) se hace más acusada con la sobresaturación. La figura VI.10, que representa la relación  $V_{C_1}/V_{C_3} - V_S$  pone de manifiesto esta cuestión.
- 8. Los máximos valores de las relaciones  $V_{C_1}/V_{C_3}$  y  $V_{C_2}/V_{C_3}$  corresponden a valores de  $V_S$  en el entorno de 1-1.5 cm/seg. A partir de 1.5 cm/s. las curvas experimentan un brusco descenso. Ver Figs. VI.10 y VI.11.

Las ocho observaciones anteriores, constituyen el "cuestionario" que deberá resolver un modelo teórico explicativo para que pueda considerarse aceptable.

Las experiencias análogas, realizadas con otras sustancias, dan unos resultados similares. Las figuras VI.12, VI.13 y VI.14 muestran, respectivamente, las curvas  $V_S - V_C$  de las caras {100} del cloruro sódico, {101} del K.D.P. y {10 $\bar{1}$ 1} del nitrato sódico. De ellas pueden extraerse las mismas observaciones que del A.D.P. Por otra parte, en la bibliografía se encuentran resultados que pueden ser asimilables a estos. Clontz et al. (1972) habla de diferencias en la velocidad de crecimiento de las caras {110} del sulfato magnésico heptahidratado en función del "ángulo de impacto". Rodríguez (1976) distingue entre la velocidad de crecimiento de las caras {100} del ClNa según sean perpendiculares o paralelas al flujo convectivo. Los resultados tienen por tanto una generalidad que permitirá hacer una extrapolación de las conclusiones que de ellos se deriven.

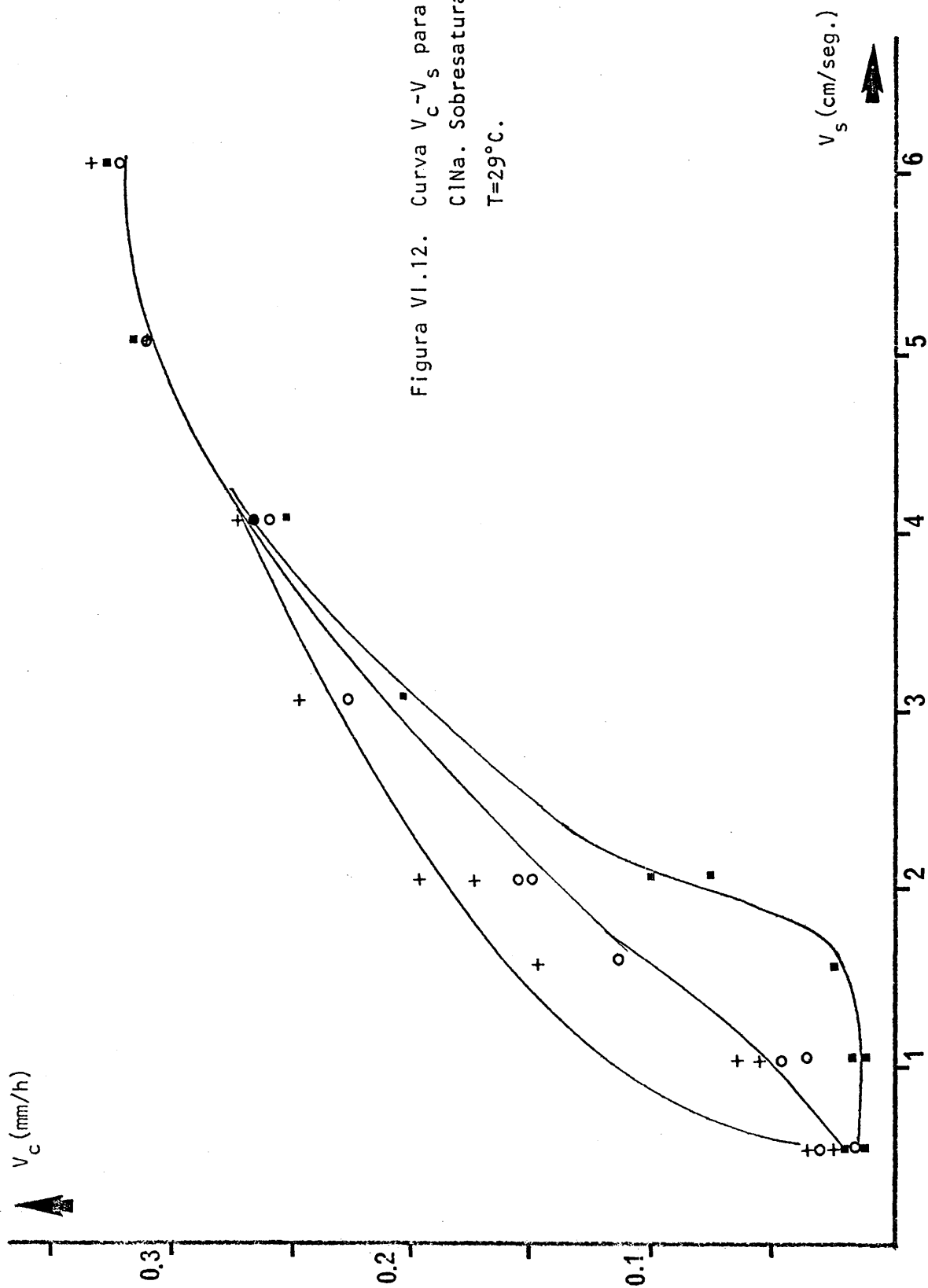
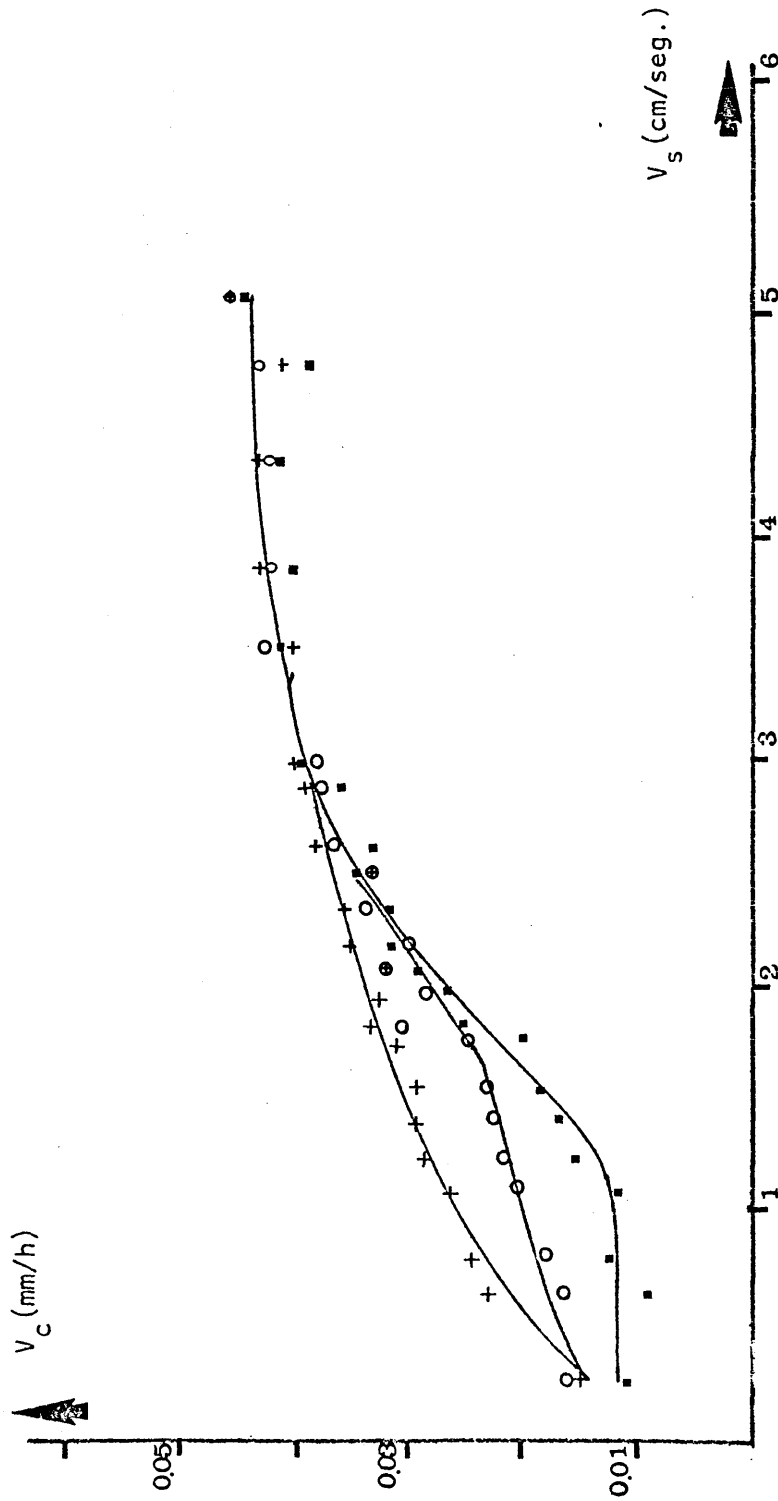


Figura VI.12. Curva  $V_c - V_s$  para el caso del ClNa. Sobresaturación=0.007%.  
 $T=29^\circ\text{C}$ .

(+, o, ■) Posición perpendicular, paralela y de sombra.



(+, o, ■) Posición perpendicular, paralela y de sombra.

Figura VI.13. Relación entre velocidades de crecimiento y velocidades de la solución de las caras {101} del K.D.P.  $\sigma=1'8\%$ ,  $T=29^\circ\text{C}$ .



### VI.3. CONTRASTACION TEORIA-EXPERIMENTO A PARTIR DE LAS CURVAS $V_C$ - $V_S$ .

En el capítulo V se hizo un tratamiento teórico riguroso de la cinética de crecimiento cristalino en función de la configuración de flujo. Si este modelo es adaptable o no a la realidad dependerá de su capacidad para explicar las ocho observaciones que se desprenden de las curvas  $V_C$ - $V_S$ .

A la hora de interpretar estas observaciones, se considerarán separadamente, por un lado aquellas cuestiones que son independientes de la configuración de flujo, y por otro aquellas cuya explicación es configuracional.

#### VI.3.1. Aspectos cinéticos no configuracionales: Control de integración de superficie y de difusión de volumen.

En primer lugar se plantea el problema (cuestión - 1) de que para altos valores de  $V_S$ ,  $V_C$  apenas se incrementa con  $V_S$  para  $\sigma$  y  $T$  constantes. Este resultado es muy común en la literatura. (Clontz et al, 1972); (Garside, 1971) (Rosmalen, 1977) (Rodriguez, 1976b).

La explicación cinética radica en que, a altos valores de  $V_S$ , el crecimiento cristalino pasa, de estar controlado por la transferencia de masa a estarlo por la integración de superficie (ver IV.5.1). Lógicamente, a medida que aumenta la sobresaturación, lo hace el coeficiente de integración de superficie. Esto implica que la velocidad de la solución necesaria para que la transferencia de masa sea próxima a la capacidad de integración del cristal, se hace mayor con la sobresaturación. Al mismo tiempo, el -

valor asintótico de  $V_c$  se hace mayor también con la sobresaturación.

El modelo teórico satisface por tanto las observaciones 1, 5 y 6 del "cuestionario".

La figura VI.14 muestra las curvas experimentales  $V_c - \sigma$  para distintos valores de  $V_s$  (A.D.P,  $T=29^\circ\text{C}$ ). Puede observarse la similitud entre estas curvas y las calculadas teóricamente por Rosmalen (ver sección IV.5.2, figura IV.8) para diferentes valores de la resistencia a la difusión de volumen, es decir, de  $\delta$ . Las conclusiones que pueden extraerse de estas curvas, vienen a reforzar lo dicho anteriormente:

- a. A bajas sobresaturaciones la velocidad de crecimiento para diferentes velocidades de la solución tiende a aproximarse. Ello es fácilmente explicable si se piensa que en estas sobresaturaciones, la capacidad de adsorción (4) de la cara es mínima. La resistencia a la integración de superficie se hace determinante frente a la difusión de volumen. La agitación no juega ningún papel.
- b. A altas sobresaturaciones la velocidad de crecimiento varía mucho con la velocidad de la solución (las curvas divergen). La explicación de este fenómeno se basa en la misma hipótesis: A estas sobresaturaciones, la capacidad de adsorción de la cara es grande, toda la materia que se transfiere se integra en el cristal, y el paso más lento del proceso es el transporte (la difusión de volumen). Por esta razón la velocidad de la solución tiene una gran ingerencia en la velocidad de crecimiento.
- c. Finalmente, para valores de  $V_s > 4-6$  cm/seg. las curvas se hacen coincidentes. Constituye este un valor límite general, a partir del cual incluso - para altas sobresaturaciones, la integración de superficie es el factor que determina  $V_c$ .

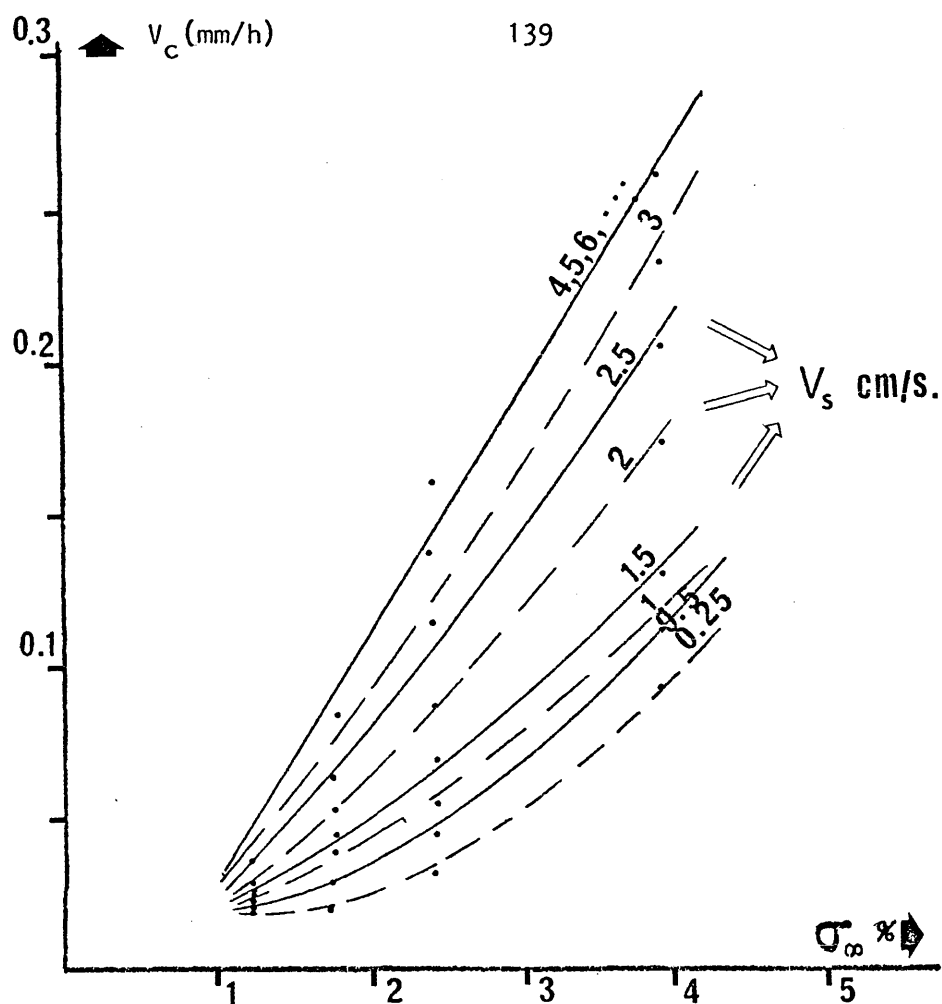


Figura VI.14. Relación  $V_c$ - $\sigma$  para diferentes valores de  $V_s$ . Los puntos representan los valores medios de  $V_c$  para las caras en posiciones 1, 2 y 3 a distintos valores de  $\sigma$ .

### VI.3.2. Aspectos cinéticos configuracionales.

En el capítulo V se establecían los diferentes tipos de régimen hidrodinámico, en función del número de Reynolds, para un sólido suspendido en el seno de un fluido en movimiento. La identificación que se hacía de estos regímenes, en la geometría específica de la célula de cristalización que aquí se emplea, permitía distinguir:

- Regimen laminar con zona de remolinos cerrada ( $Re < 87$ ).
- Regimen laminar con zona de remolinos libres ( $87 < Re < 120$ ).
- Regimen turbulento ( $120 < Re$ ).

Cuando un cristal crece en condiciones de régimen turbulento, el aporte sobre sus distintas caras puede considerarse isótropo. En esta situación, la velocidad de crecimiento de caras homólogas ha de ser coincidente. Esto explicaría que, para  $V_s > 2.5$  cm/seg, la velocidad de crecimiento de las caras en posiciones 1, 2 y 3 tiende a ser idéntica (cuestión 2).

En condiciones de régimen laminar, la cuantificación, mediante expresiones configuracionales, de la velocidad de crecimiento, es posible. Según el modelo teórico establecido en el capítulo V, en estas condiciones, las características de la capa límite de difusión varían con la orientación de la cara cristalina respecto al flujo de solución. La velocidad de crecimiento de las caras en posición perpendicular, paralela y de sombra, han de seguir las ecuaciones [V.55], [V.54] y [V.57], respectivamente, y ser por tanto decrecientes.

Los datos experimentales coinciden plenamente con esta previsión teórica, tanto para el A.D.P, como para el resto de las sustancias empleadas (cuestión 4).

La única excepción a esta regla la constituye la curva  $V_c - V_s$  para  $\sigma = 1.2\%$  del A.D.P. La razón es simple: en estas condiciones de sobresaturación, la velocidad de crecimiento está controlada por la integración en el cristal, y la velocidad de la solución no tiene influencia (no es el paso más lento del proceso).

Resultados similares se obtendrían en las otras curvas, para valores de  $V_s$  mayores de un límite, si no fuera porque antes de que se alcance esta situación, se ha alcanzado el régimen turbulento y  $V_{c_1}$ ,  $V_{c_2}$ ,  $V_{c_3}$  convergen previamente. Como conclusión importante puede establecerse que: "La anisotropía en el aporte solo se traduce en diferencias en la velocidad de crecimiento de caras homólogas, cuando el transporte es, en términos cinéticos, el paso más lento del proceso".

Lógicamente, cuanto mayor sea la sobresaturación, para un valor de  $V_s$  dado, mayor va a ser la influencia de la difusión de volumen en  $V_c$ . Ello se va a traducir en que las diferencias entre  $V_{c_1}$ ,  $V_{c_2}$  y  $V_{c_3}$  van a incrementarse con la sobresaturación (cuestión 7).

Para velocidades de la solución dentro del campo del régimen laminar con zona de "fluido muerto", las caras en "posición de sombra", apenas experimentan variaciones en su velocidad de crecimiento al variar  $V_s$  (Cuestión 3).

En la sección V.4.9, se hablaba de transferencia de masa a caras en posición de sombra, dentro de este régimen hidrodinámico. Se postulaba como valor del espesor del halo de difusión:  $\delta_s = \frac{1}{2} L + \delta$ .

En esta expresión,  $L$  es independiente de la velocidad de la solución y  $\delta$  dependiente. Puesto que  $\delta$  es de un orden de magnitud

mucho menor que  $\frac{1}{2} L$ , su influencia y por consiguiente la de  $V_s$  sobre  $V_c$  va a ser mínima.

A partir de 1'5 cm/s. ( $Re \approx 87$ ), las curvas de las caras en posición 3 experimentan un brusco ascenso. Ello se debe a que para este valor de  $V_s$  se produce la transición al régimen laminar con zona de remolinos libres. La cara en posición de sombra recibe aporte convectivo, y la influencia de  $V_s$  en  $V_c$  comienza a ser grande. (cuestión 8).

Con estas últimas consideraciones, las ocho observaciones extraídas de las curvas  $V_c - V_s$  pueden considerarse resueltas por el modelo teórico. El ajuste "cualitativo" es por tanto aceptable.

#### VI.4. LA ANISOTROPIA DEL APORTE EN LA CINETICA DE DISOLUCION.

##### VI.4.1. Fundamentos y experimental.

En el capítulo IV (sec. 6.2) se señalaba que los fenómenos de crecimiento y disolución, (para unas condiciones de temperatura y agitación idénticas y unas sobre y sub-saturaciones iguales y opuestas) no son cinéticamente simétricos. En los modelos teóricos de química industrial se asume que la disolución está controlada exclusivamente por la difusión de volumen. Esta asunción, conceptualmente poco sólida, es aceptable en la práctica. Partiendo de datos de cinética de disolución, puede estimarse el coeficiente de difusión de volumen y calcularse  $\sigma_{int}$ , para un valor de  $V_C$  dado.

Se ha obtenido la curva  $V_S - V_D$  para las caras {101} del A.D.P. en posiciones 1, 2 y 3 respecto al flujo. La marcha experimental para obtener estas curvas es idéntica a la seguida para el crecimiento, con la única diferencia de que, en este caso, la temperatura de la célula de cristalización (ahora disolución), es mayor que la de la cámara de almacenamiento. Ello se consigue haciendo que el refrigerante, conectado al termoregulador, actue ahora como calefactor.

Las experiencias se realizaron a 29°C y 2.45 % de subsaturación, obteniéndose una serie de 18 experiencias para diferentes valores de  $V_S$ .

##### VI.4.2. Contrastación entre las curvas $V_C - V_S$ y $V_D - V_S$ .

La figura VI.15 muestra comparativamente las curvas de crecimiento y disolución en función de  $V_S$ , para las mismas condiciones

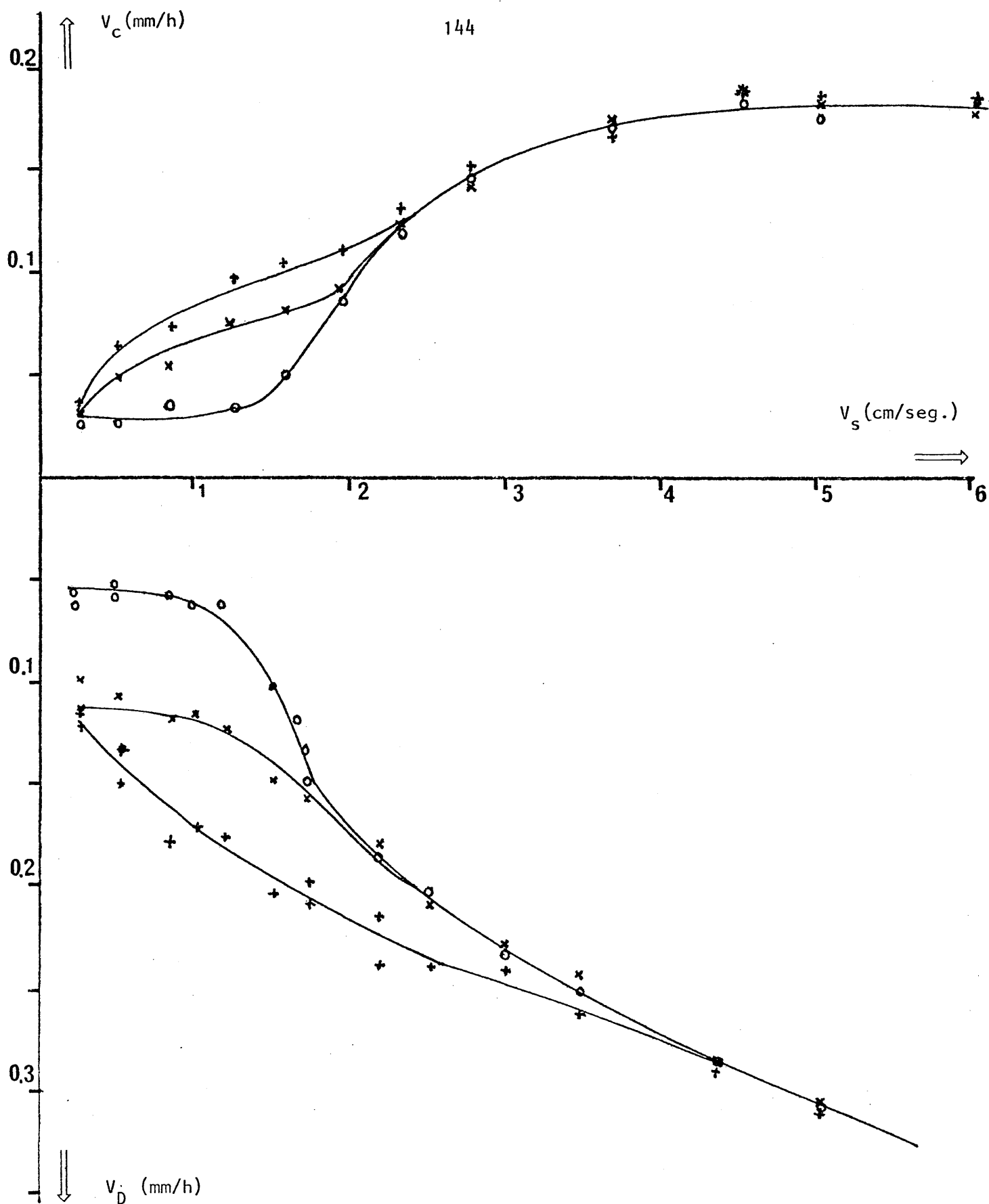


Figura VI.15. Comparación entre la relación  $V_c - V_s$  y  $V_d - V_s$ , para caras en posición 1, 2, 3 (+, x, 0) en el caso del A.D.P. sobresaturación = 2'45 %. Temperatura = 29°C.



experimentales.

La primera cuestión que resalta es que, para altos valores de  $V_S$ , la velocidad de disolución crece casi linealmente. No se presenta por tanto la tendencia asintótica de las curvas que aparece en el crecimiento. Esta observación apoya el supuesto de que la disolución está gobernada por la difusión de volumen. En cualquier caso, del análisis de la curva se deduce que "posibles" procesos de superficie jugarían un muy pequeño papel cinético. El hecho de que las velocidades de disolución sean mayores que las de crecimiento, bajo las mismas condiciones, abunda en este sentido.

En lo que respecta a la influencia de la orientación de la cara respecto al flujo convectivo, en su velocidad de disolución, - las curvas son absolutamente similares a las de  $V_C$ :

- Para valores de  $V_S$  por encima de 2.5 cm/s,  $V_{D_1}$ ,  $V_{D_2}$  y  $V_{D_3}$  tienden a ser idénticas (régimen turbulento).
- En el caso de régimen laminar, estos valores se diferencian, alcanzando su máxima diferenciación entre 1 y 1.5 cm/s.
- Las caras en posición 3 tienen una velocidad de disolución casi invariable - con  $V_S$ , para  $V_S < 1.5$  cm/seg.

La interpretación es la misma que podría hacerse para las velocidades de crecimiento. La cinética de disolución refuerza por consiguiente el modelo teórico.

### VI.4.3. Estimación de la difusión de volumen.

A partir de la cinética de disolución puede calcularse el coeficiente de transferencia de masa tal y como se indicaba en el capítulo IV.

En efecto, despejando  $K_d$  de la ecuación [IV.20], resulta:

$$K_d = \frac{V_D \cdot \rho_c}{\rho_s c_o \sigma_\infty^i} \quad [VI.1]$$

donde  $V_D$  y  $\sigma_\infty^i$  se conocen a partir de los datos experimentales.

Conocido  $K_d$ , sustituyendo en [IV.21] y despejando  $\sigma_{int}$ , puede calcularse asimismo la saturación en la interfase, para el proceso de crecimiento:

$$\sigma_{int} = \sigma_\infty - \frac{V_c \rho_c}{K_d \rho_s c_o} \quad [VI.2]$$

donde  $V_c$  se conoce a partir de la curva  $V_c - V_s$ .

Siguiendo este tratamiento, se han obtenido los valores de  $K_d$  y  $\sigma_{int}$  que se desprenden de las curvas de la figura VI.15. Los resultados se hallan reflejados en la Tabla I.

El conocimiento de  $\sigma_{int}$  a partir de la cinética de disolución, permite contrastar cuantitativamente las expresiones configuracionales de la velocidad de crecimiento. En efecto: en todas las expresiones configuracionales el único dato desconocido es  $\sigma_{int}$ , pues los demás ( $D_v$ ,  $v$ ,  $\rho_s$ ,

TABLA I

Valores de  $K_d$  y  $\sigma_{int}$  para las caras {101} del A.D.P en posiciones 1, 2 y 3.  $\sigma_{\infty}=2.45\%$ ;  $T=29^{\circ}\text{C}$ .

$V_{C1}$ mm/h.	$V_{D1}$ mm/h.	$K_d$ mm/h. frac cion masa	$\sigma_{int}$ %	$V_{C2}$	$V_{D2}$	$K_d$	$\sigma_{int}$	$V_{C3}$	$V_{D3}$	$K_d$	$\sigma_{int}$
0.03	0.129	20.72	1.86	0.03	0.09	15.02	1.63	0.025	0.055	9.18	1.33
0.06	0.15	25.06	1.42	0.045	0.105	17.52	1.39	0.025	0.055	9.18	1.33
0.075	0.16	26.73	1.30	0.06	0.115	19.19	1.17	0.35	0.06	10.17	1.04
0.10	0.185	30.91	1.12	0.075	0.125	20.86	0.97	0.05	0.1	16.69	1.22
0.11	0.195	32.58	1.07	0.085	0.15	25.04	1.06	0.09	0.16	26.71	1.22
0.125	0.215	35.92	1.02	0.10	0.185	30.88	0.125	0.09	0.20	33.39	1.34
0.15	0.24	40.1	0.721	0.125	0.20	33.39	0.91	0.15	0.225	37.56	0.81
0.175	0.305	50.96	1.046	0.14	0.22	36.72	0.89	0.18	0.33	55.09	1.11
0.18	0.33	55.09	1.11	0.17	0.26	43.40	0.84	0.18	0.37	61.77	1.25
0.18	0.37	61.77	1.25	0.18	0.33	55.09	1.12	0.18	0.47	78.46	1.51
0.18	0.47	78.46	1.51	0.18	0.37	61.77	1.25				

$\rho_c$ ,  $c_\infty$  y  $V_S$ ) o son constantes, o son variables empleadas en la experimentación.

Se ha hecho esta contrastación para las expresiones configuracionales relativas a las caras {101} del A.D.P en posición 1, 2, - 3 ( $T=29^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_\infty=2.45\%$ ). La Tabla II muestra comparativamente los valores de  $V_c$  - Teóricos y reales para caras en dichas posiciones a diferentes valores de  $V_S$ . - La figuras VI. 16, 17 y 18 muestran esta misma contrastación gráficamente.

Los valores de  $V_{c_1}$ ,  $V_{c_2}$  y  $V_{c_3}$  Teóricos se han calculado empleando las expresiones configuracionales deducidas en el capítulo V:

$$V_{c_{1,2,3}} = \frac{D_V}{\delta_{1,2,3}} \frac{\rho_S}{\rho_c} \frac{C - C_{int}}{1 - C_{int}}$$

Siendo:  $\delta_1 = 2.4 \left(\frac{D_V}{v}\right)^{1/3} \left(\frac{v}{a}\right)^{1/2}$

$$\delta_2 = 3 \left(\frac{D_V}{v}\right)^{1/3} \left(\frac{v \cdot x}{V_S}\right)^{1/2}$$

$$\delta_3 = \frac{1}{2} L + \delta_2$$

En el caso de la cara en posición perpendicular al flujo,  $\delta$  es constante. Por esta razón se ha omitido la columna  $\delta_1$ . El valor de la constante "a" se ha deducido a partir de un dato real y utilizado en el cálculo de los demás.

Para las caras en posición 3 se ha tomado como longitud característica  $\frac{1}{4} L$  (0.25 mm) ( $\delta_3 = \frac{1}{4} L + \delta_2$ ). Esto es necesario puesto que el valor de  $V_c$  resultante, empleando  $\frac{1}{2} L$ , corresponde al centro de la cara, y la velocidad de crecimiento realmente apreciada en la experimentación corresponde a los bordes. Empleando  $\frac{1}{2} L$  la curva es idéntica pero los valores de  $V_{c_3}$

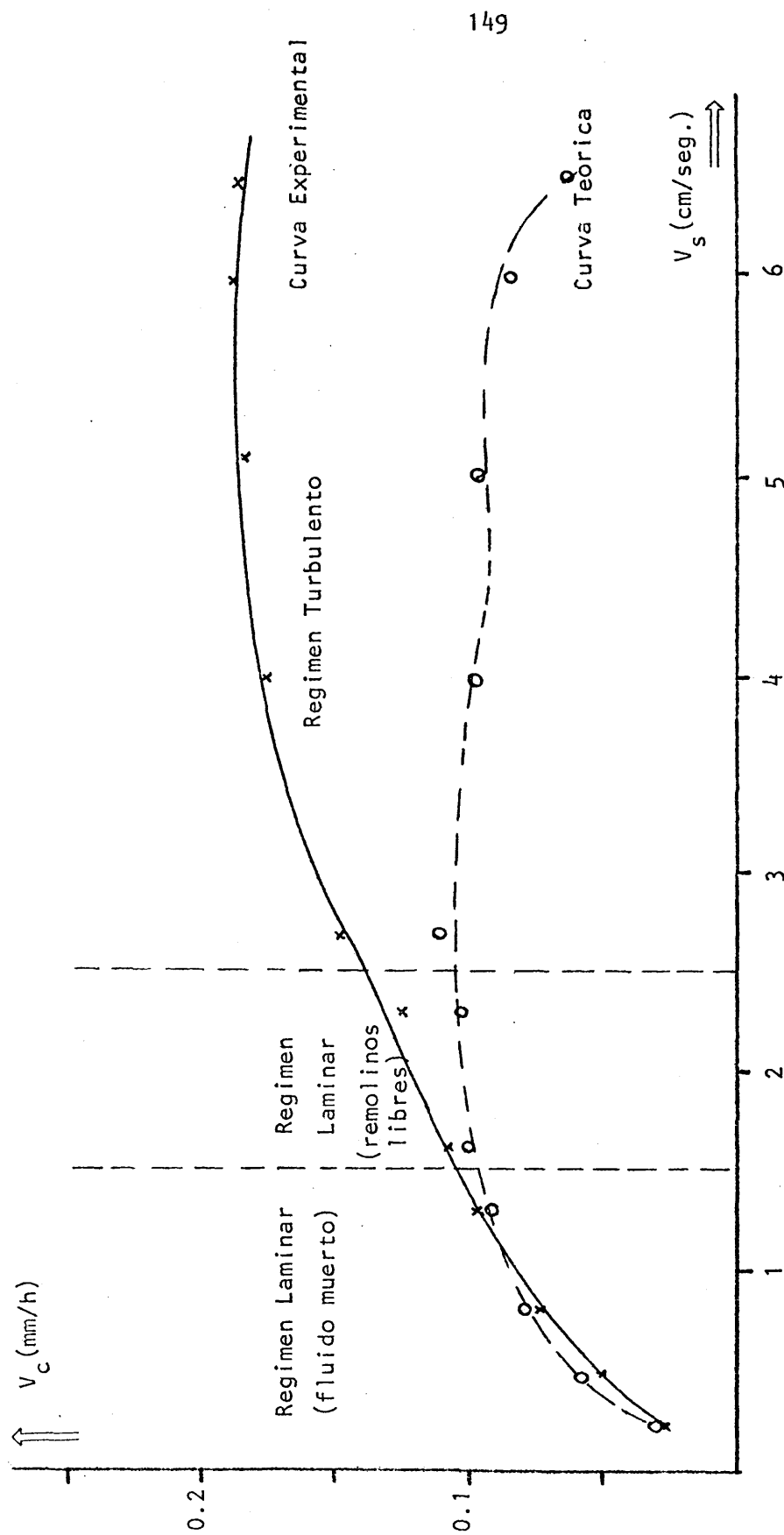


Figura VI.16. Curvas Teóricas y Experimental ( $V_s - V_c$ ) para las caras {101} del A.D.P. en posición 1.  
Temperatura = 29°C; Sobresaturación = 2'45 %.

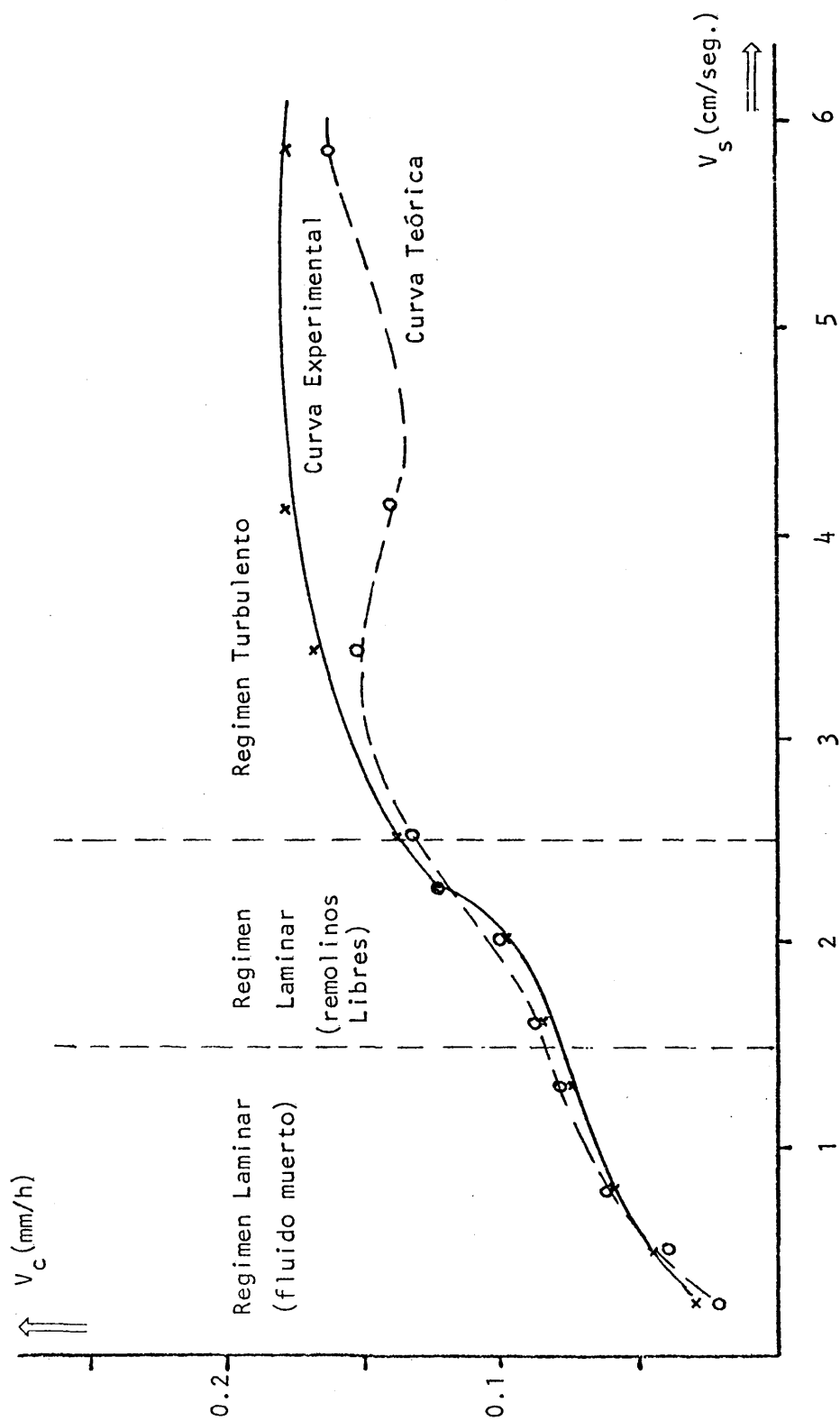


Figura VI.17. Comparación entre las curvas  $V_s - V_c$  real y teórica de las caras {101} del A.D.P. en posición 2. Temperatura = 29°C. Sobresaturación = 2.45 %.

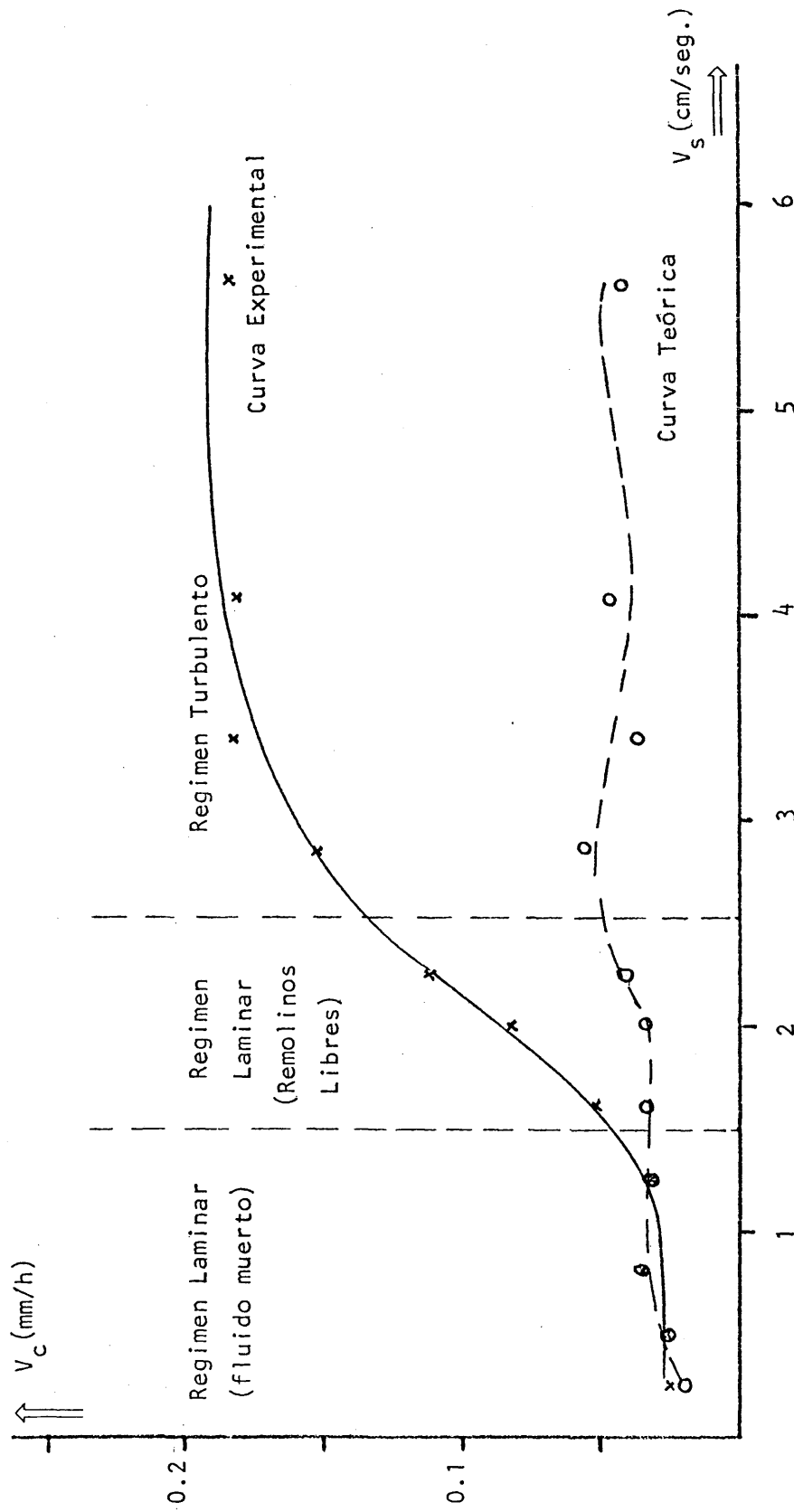


Figura VI.18. Comparación entre las curvas  $V_s - V_c$  experimental y teórica de las caras {101} del A.D.P. en posición 3. Temperatura = 29°C; Sobresaturación = 2.45 %.

son menores. Esto explica el hecho de que en estas caras se formen macroescalones y depresiones decrecientes hacia el centro.

Un examen de las curvas VI.16, 17, 18 permite establecer el ajuste del modelo Teórico a la realidad, desde un punto de vista - también cuantitativo.

En el caso de las caras en posición 1 la concordancia de ambas curvas, aunque no muy grande, puede considerarse aceptable. Lógicamente, puesto que la expresión configuracional está concebida para un régimen laminar, reduce a este su CAMPO DE VALIDEZ. Dentro del campo turbulento, las - curvas se separan.

El ajuste de las curvas teórica y experimental, - para el caso de las caras en posición paralela al flujo, es total. Una vez más, a partir de  $V_S = 2.5$  cm/s, el régimen es turbulento y las curvas se separan.

Por último, la expresión de  $\delta_3$  es sólo válida cuando existe una zona de remolinos cerrada en torno a la cara en posición de "sombra". Por esa razón, valores de  $V_S > 1.5$  cm/s escapan al campo de validez de la expresión configuracional.



TABLA II

Comparación entre valores teóricos y experimentales de  $V_C$  para caras {101} del A.D.P. en posiciones 1, 2 y 3.  $T=29^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_\infty=2.45\%$ .

exp. $V_{C1}$ (mm/h)	Teórica $V_{C1}$ (mm/h)	$V_S$ (cm/sg)	$\delta_2$ (m.m)	exp. $V_{C2}$ (mm/h)	Teórica $V_{C2}$ (mm/h)	$V_S$ (cm/s)	$\delta_3$ (m.m)	exp. $V_{C3}$ (mm/h)	Teórica $V_{C3}$ m.m
0.03	0.037	0.25	0.398	0.03	0.021	0.25	0.598	0.025	0.018
0.06	0.07	0.5	0.281	0.045	0.039	0.5	0.481	0.025	0.023
0.075	0.078	0.8	0.222	0.06	0.062	0.8	0.422	0.035	0.032
0.1	0.092	1.3	0.174	0.075	0.079	1.6	0.357	0.05	0.031
0.11	0.096	1.6	0.157	0.085	0.088	2	0.340	0.08	0.032
0.125	0.099	2	0.140	0.10	0.099	2.25	0.332	0.11	0.041
0.15	0.11	2.25	0.132	0.125	0.125	2.8	0.319	0.15	0.052
0.175	0.097	2.5	0.125	0.14	0.132	3.4	0.308	0.18	0.036
0.18	0.093	3.4	0.108	0.17	0.154	4.1	0.298	0.18	0.046
0.18	0.082	4.1	0.098	0.18	0.141	5.8	0.282	0.18	0.039
0.18	0.063	5.8	0.082	0.18	0.168				

#### VI.5. EXTRAPOLACION DE LAS CONCLUSIONES A GEOMETRIAS DE APORTE ANALOGAS.

Con el objeto de extender las conclusiones a geometrías de aporte análogas, pero de diferente significado físico, se ha estudiado estadísticamente la relación entre la velocidad de crecimiento de caras homólogas, con diferente orientación respecto a las líneas de equiconcentración.

En la sección V.5 se definían situaciones, libres de convección, en las que, la existencia de un gradiente de concentraciones general, condicionaba una distribución de líneas de equiconcentración similar a la descrita para un régimen hidrodinámico laminar. Un ejemplo de tal situación lo constituía el crecimiento de cristales en el borde de una gota de solución saturada.

Evidentemente, las características de este medio de crecimiento no permiten un control cuantitativo de los parámetros que influyen en el crecimiento: tanto la sobresaturación como la velocidad de evaporación son desconocidas. La aproximación ha de ser por tanto cualitativa.

Se han realizado experiencias de este tipo con soluciones de hexametileno tetramina, borax, nitrato potásico, cloruro potásico, sulfato magnésico heptahidratado, A.D.P y Nitrato sódico. Se han hecho tomas -fotográficas periódicas a los cristales que crecían en el borde de gotas de solución de estas sustancias. De este modo puede estimarse la relación entre velocidades de crecimiento de caras homólogas del mismo cristal en función de su proximidad y orientación respecto al borde de la gota. En la Tabla III se enumeran los datos desprendidos de estas experiencias. Las relaciones entre velocidades de crecimiento hacen, en cada caso, referencia a 10 o más medidas.

Los resultados enormemente dispersos y sin valor cuantitativo alguno, tienen la única utilidad de confirmar la hipótesis de partida: Geometrías similares del aporte implican comportamientos cinéticos también similares. Las consecuencias morfológicas han de ser análogas a las de un medio convectivo pues sus causas tienen la misma "forma".

TABLA III

Relaciones entre las velocidades de crecimiento -  
de caras homólogas de un mismo cristal, próximas ( $\approx$  paralelas) y lejanas -  
( $\approx$  perpendiculares) al borde de una gota de solución saturada.  $T=10^{\circ}\text{C}$

Sustancia	Tipo de caras	$v_{c_1}/v_{c_2}$ (límites entre los que oscila).
Hexametileno Tetramina	{110}	4-2
Borato Sódico decahidratado (Borax)	{100}	1.5-1.1
Nitrato Potásico (Polimorfo Trigonal)	{10 $\bar{1}$ 1}	4-3
Cloruro Potásico	{100}	2-1.5
Fosfato Monoamónico	{101}	2-1.1
Nitrato Sódico	{10 $\bar{1}$ 1}	4-2
Sulfato magnésico heptahidratado	{111}	2-1.3

## NOTAS VI.

- (1) Cadenas periódicas de enlace fuerte según terminología de Hartmant.
- (2) La aproximación es válida ya que el K.D.P. y el A.D.P. son isomorfos.
- (3) Hay que señalar que el hábito teórico se halla sin tener en cuenta las interacciones soluto-solvente, que vienen influidas entre otras cosas, por el pH. Por esta razón el hábito real resulta ser diferente. La aproximación sirve sin embargo para conocer las causas estructurales que inciden en este hábito.
- (4) Se emplea aquí el término "capacidad de adsorción" de una cara con carácter intuitivo. Este término, ha sido definido por nosotros, de una manera más rigurosa en un trabajo anterior (Prieto et al., 1979), donde se usó con pretensiones cuantitativas. Actualmente pensamos, que si bien este término es intuitivamente sugerente, la formalización cuantitativa que de él dábamos en el citado trabajo, merece ser sustituida por la expresión, de intenciones similares, pero más precisa, de FACTOR DE EFECTIVIDAD DE INTEGRACION DE SUPERFICIE (ver IV.5.1). Sin embargo, conceptualmente, el término CAPACIDAD DE ADSORPCION nos parece acertado, por lo que en adelante consideraremos al factor de efectividad de superficie como la medida de la capacidad de adsorción.

La capacidad de adsorción de una cara depende de la proporción de lugares aptos para la integración de unidades cristalinas, es decir, de rincones de crecimiento. Esta proporción aumenta con la sobresaturación (la sobresaturación favorece la nucleación bidimensional, el número de imperfecciones y en general la rugosidad de superficie, es decir, el número de rincones). Los demás factores de superficie que in

ciden en la capacidad de adsorción (velocidad de reacción en los rincones, velocidad de difusión de superficie, etc.) son también crecientes - con la sobresaturación.

VII. MORFOLOGIAS INDUCIDAS POR LA GEOMETRIA DEL APORTE.

### VII.1. INTRODUCCION.

Hasta ahora se ha considerado la influencia de la geometría del aporte en el crecimiento cristalino, dejándose al margen las implicaciones que esta geometría puede tener, tanto en la morfología global del cristal creciente, como en la generación de imperfecciones en éste. El modelo teórico sugería, no obstante, toda una serie de implicaciones morfológicas cuyo estudio se aborda aquí.

La formación de inclusiones distribuidas en regiones específicas del cristal, de macroescalones de crecimiento, de cristales huecos, etc, es consecuencia de unas condiciones de aporte anisótropo unidas a un control de la cinética de crecimiento por los procesos de difusión de volumen. La coexistencia de crecimiento y disolución, en el mismo cristal y al mismo tiempo constituye un caso extremo de anisotropía en el aporte.

En el presente capítulo se abordan todas estas cuestiones detalladamente, estudiándose la influencia de la sobresaturación, de la agitación y de la interacción soluto-solvente en las características de las morfologías inducidas. La coherencia de estos resultados con el modelo teórico constituye una vía más para su contrastación. Finalmente se apunta la posible extrapolación que, con las prevenciones lógicas, puede hacerse a medios naturales.



## VII.2. INFLUENCIA DE LA CONFIGURACION DE FLUJO EN LA MORFOLOGIA GLOBAL DEL - CRISTAL.

Tanto en medios naturales como artificiales, es frecuente que caras homólogas de un mismo cristal presenten desarrollos desiguales. Este hecho se interpreta normalmente como debido a características inherentes al cristal que crece: la presencia de una diferente proporción de imperfecciones, sobre caras homólogas de un mismo cristal, va a condicionar unas velocidades de crecimiento diferentes, y un desarrollo relativo de las caras también diferente. La formalización teórica de esta afirmación tiene su expresión en el artículo de Burton, Cabrera y Frank (1951). Recientemente Smol'skii (1980), en un trabajo enormemente sugestivo, ha aplicado la topografía de rayos-X al estudio "in situ" (1) del crecimiento cristalino. Su técnica permite visualizar como en el proceso de crecimiento se van generando unas dislocaciones, eliminandose otras, y como se traducen estos hechos en variaciones de la velocidad de crecimiento. Estas experiencias no hacen otra cosa que corroborar la hipótesis de B.C.F.

Sin embargo, el desarrollo desigual de caras homólogas puede tener causas no inherentes al cristal que crece, sino exclusivamente dependientes de las características del medio. Tal es el caso de un cristal que tiene caras homólogas dispuestas con orientaciones diferentes respecto al flujo convectivo.

En nuestro dispositivo experimental esta situación se produce para  $Re < 120$ . En estas condiciones, la velocidad de crecimiento de caras homólogas es decreciente según esten, respectivamente, perpendiculares, paralelas o en posición de sombra respecto al flujo convectivo. Las figu

ras VII. 1, 2 ilustran el fenómeno para el A.D.P.

La diferencia entre las velocidades de crecimiento  $V_{C_1}$ ,  $V_{C_2}$  y  $V_{C_3}$  aumenta con la sobresaturación (ver secc. VI.2.2) y, como consecuencia, la desigualdad en el desarrollo de caras homólogas (2).

Cuando la anisotropía en el aporte se debe a la presencia de un gradiente general de concentraciones, se producen fenómenos idénticos. En el caso de gradientes pronunciados y altas sobresaturaciones, estas desigualdades se hacen particularmente manifiestas.

En la figura VII.3 puede observarse el desarrollo desigual de las caras  $\{1,1,0\}$  de un cristal de hexametileno tetramina, que crece en las proximidades del borde de una gota de solución saturada. Ambas fotografías corresponden al mismo cristal, habiéndose tomado la segunda tras un intervalo de 20 segundos respecto a la primera. El gradiente de concentraciones es tan alto que, mientras en las caras más alejadas del borde de la gota el crecimiento es normal, en la parte próxima el crecimiento es dendrítico.

La figura VII.4 muestra un cristal de A.D.P. creciendo en el borde de una gota. La cara  $\{101\}$  más próxima a éste, apenas puede distinguirse, mientras que la más lejana, al crecer con menor velocidad, presenta un desarrollo enormemente mayor.

La coexistencia de crecimiento y disolución, en un mismo cristal y simultáneamente, es un caso extremo de lo anterior. Cuando el gradiente de concentraciones es muy pronunciado, puede suceder que una parte del cristal caiga dentro de la región sobresaturada y otra en la región

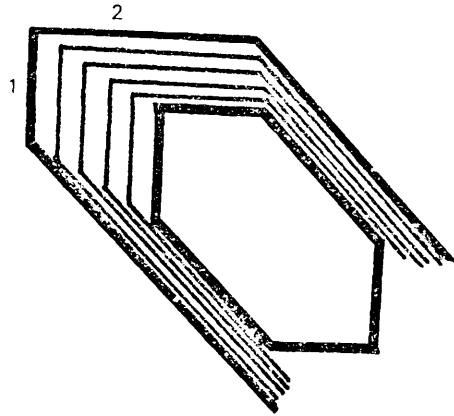


Figura VII.1. Desarrollo desigual de las caras  $\{101\}$  del A.D.P. en posición 1 y 2 a lo largo del proceso de crecimiento. Sobresaturación = 2'45%  
Temperatura = 29°C.  $V_s = 0.72$  cm/seg.



Figura VII.2. Desarrollo desigual de las caras  $\{101\}$  del A.D.P. en función de su orientación respecto al flujo.  $V_s = 0.5$  cm/seg; Sobresaturación = 1'71 %; Temperatura = 29°C

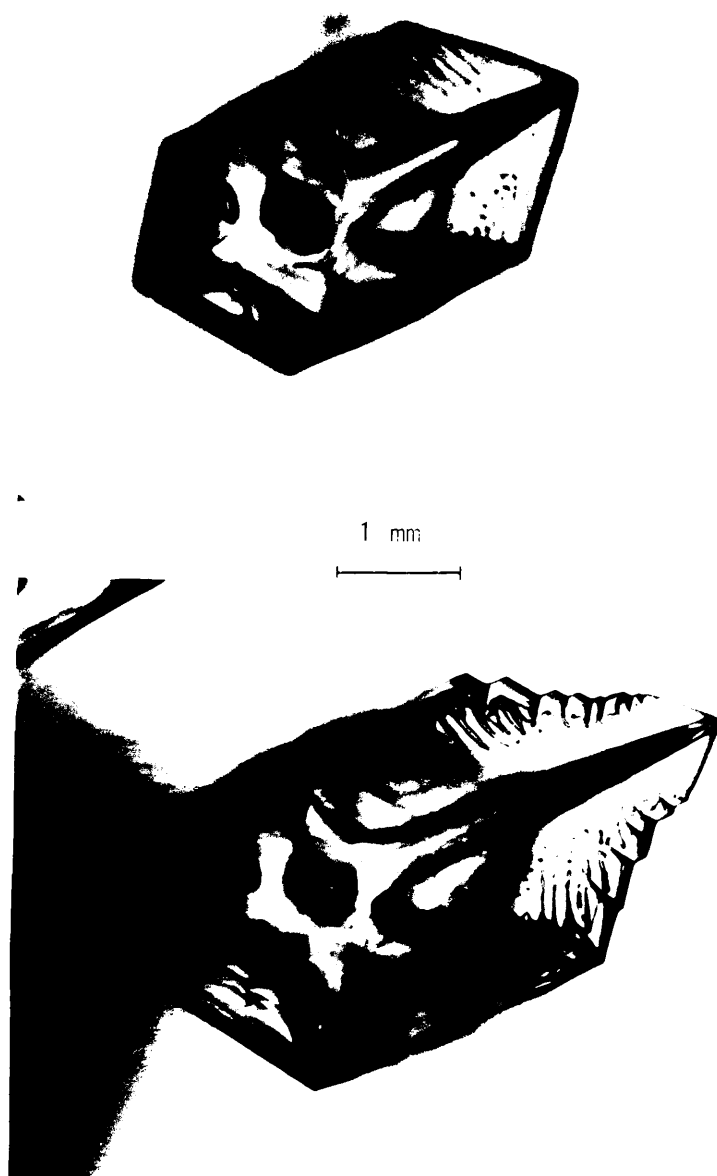


Figura VII.3. Cristal de Hexametileno Tetramina creciendo en el borde de una gota de solución.



Figura VII.4. Desarrollo desigual de las caras  $\{101\}$  de un cristal de A.D.P. en función de su proximidad al borde de la gota de solución.

subsaturada. Ello tiene como consecuencia que el cristal presente en la zona so  
bresaturada caras bien definidas, y en el extremo opuesto, este redondeado por  
disolución.

La figura VII.5 muestra el crecimiento de dos cris  
tales trigonales de nitrato potásico. El intervalo entre tomas fué de 30 segun  
dos. El nitrato potásico tiene dos polimorfos, uno trigonal y otro rómbico. El  
trigonal es el más inestable y sólo crece en solución a muy altas sobresatura-  
ciones (Viedma, 1982). Tales condiciones se dan en el borde de gota, desarro-  
llandose la fase trigonal. A medida que el cristal crece, se va desplazando -  
hacia el interior. En esta región, la fase trigonal se hace inestable y el cris  
tal se disuelve. Simultaneamente, la parte opuesta, más próxima al borde, con-  
tinúa creciendo.

Fenómenos similares se dan dentro de altos gradien  
tes de concentraciones, sin que sea necesaria la existencia de un cambio poli-  
mórfico. Las figuras VII.6 y VII.7 muestran cristales de A.D.P creciendo en -  
una gota de solución. En las proximidades del borde, los cristales presentan -  
un hábito alargado, como corresponde a altas sobresaturaciones. Hacia el inte-  
rior, los cristales, con un hábito más cercano a la forma de equilibrio, están  
disolviendose y presentan caras redondeadas.

Sin embargo, de la presencia en un mismo cristal  
de caras bien definidas y caras redondeadas, no puede deducirse que hayan coe-  
xistido simultaneamente crecimiento y disolución. Un proceso de exclusiva diso  
lución, en presencia de un transporte anisótropo, puede dar lugar a morfologías  
similares.

Como se vió en la sección VI.4, en condiciones de



Figura VII.5. Coexistencia de crecimiento y disolución en cristales de Nitrato Potásico (polimorfo Trigonal), en las proximidades del borde de una gota de solución.



Figura VII.6. Coexistencia de crecimiento y disolución en cristales de A.D.P. proximos al borde de una gota de solución saturada.

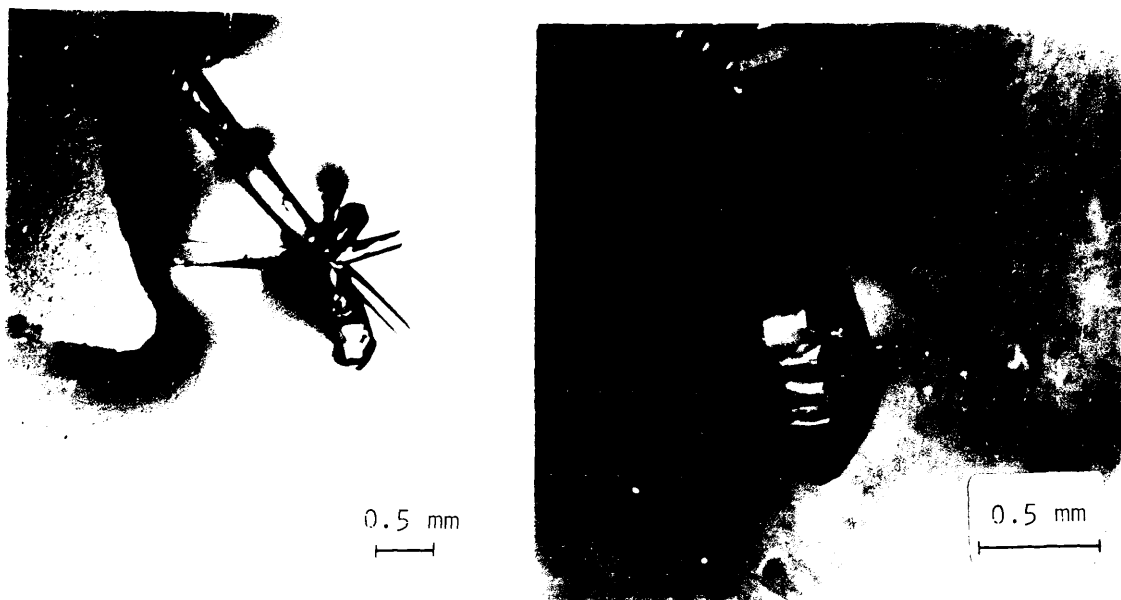


Figura VII.7. Coexistencia de crecimientos y disolución en cristales de A.D.P. proximos al borde de una gota de solución saturada. La segunda fotografía muestra un detalle de la zona que se está disolviendo.



convección, las velocidades de disolución  $V_{D_1}$ ,  $V_{D_2}$  y  $V_{D_3}$  son respectivamente decrecientes para  $Re < 120$ . Si el proceso de disolución no es prolongado, puede suceder que mientras que las caras en posición perpendicular y paralela al flujo, debido a su mayor velocidad de disolución, presentan un aspecto redondeado, las caras en posición de sombra permanezcan planas, con vértices y aristas bien definidos. Esto es particularmente manifiesto cuando los remolinos de la parte trasera del cristal son estacionarios ( $Re < 87$ ).

La figura VII.8 ilustra este fenómeno. La fotografía fué tomada 30 minutos después de comenzada la experiencia. La velocidad de la solución fué de 0.5 cm/seg. y la subsaturación del 1.7%.

Finalmente es de señalar que se pueden obtener cristales en los que coexisten caras curvas y planas sin que haya disolución (Prieto et al, 1979, 1981) (García-Ruiz et al, 1979). La existencia de caras curvas en un cristal puede ser el resultado de un proceso de crecimiento en condiciones precisas (3):

- El aporte ha de ser isótropo y radial, de forma que las superficies de equiconcentración sean esféricas.
- El crecimiento ha de estar controlado exclusivamente por el transporte (la velocidad de aporte ha de ser mucho menor que la capacidad de adsorción de la posible cara plana).
- La coexistencia de caras planas y curvas se explica en base a la posibilidad de que la transferencia de masa tenga un valor mayor que la capacidad de adsorción de las caras F pero menor que el de las caras S y K (4).

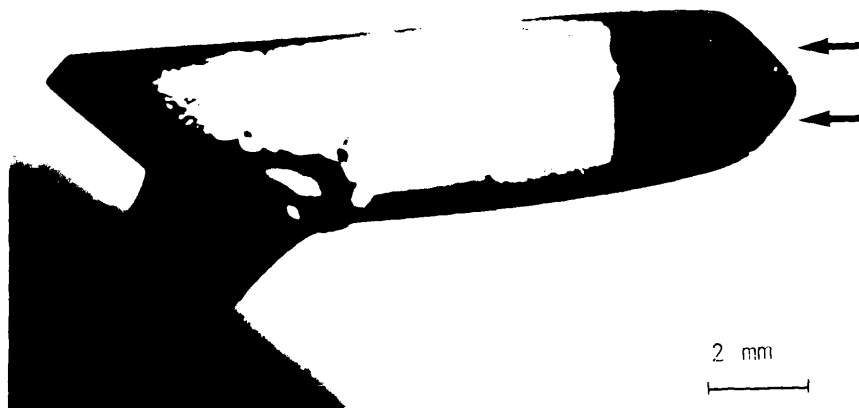


Figura VII.8. Coexistencia de caras planas y redondeadas, en un proceso de -  
exclusiva disolución. La morfología está inducida por la aniso-  
tropía del aporte.  $V_s = 0.5$  cm/seg; subsaturación = 2.45 % y -  
Temperatura = 29°C.

Una situación de este tipo requiere por tanto unas condiciones de crecimiento en las que el transporte sea enormemente lento. Estas pueden obtenerse en determinadas circunstancias mediante la técnica de gel de sílice.

Las figuras VII.9 y 10 muestran cristales de calcita en los que coexisten caras curvas y planas sin que haya habido disolución. La técnica experimental consistió en un gel de sílice ajustado a pH 8 (García-Ruiz, 1981). Se utilizó el método de doble difusión, empleándose como reactivos  $\text{CaCl}_2$  (1N) y  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (1N). En estas condiciones el  $\text{CaCO}_3$  crece como un subproducto de la reacción de formación de oxalato cálcico. Los experimentos fueron llevados a cabo a la temperatura del laboratorio. La identificación del material se realizó mediante espectroscopía de infrarrojos y difracción de rayos X. La morfología de los cristales fué observada por microscopía electrónica de barrido. Los cristales de calcita muestran una morfología curva inusual, con caras planas que corresponden a  $\{10\bar{1}1\}$ . La porción curvada corresponde a la región  $\{10\bar{1}0\}$  y  $\{11\bar{2}3\}$ . Las caras planas son caras F, mientras que la región curva corresponde a caras S o K.

Morfologías curvas resultantes de un proceso de crecimiento, en ausencia de impurezas, han sido obtenidas por diversos autores. Cody y Shanks (1974) y Van Rosmalen et al (1976) han crecido cristales aciculares de yeso que presentan caras curvas en sus extremos. Estas agujas están limitadas por caras planas bien desarrolladas  $\{010\}$  y  $\{120\}$ , mientras que los extremos curvos deberían estarlo por caras  $\{011\}$  y  $\{111\}$  de pequeña importancia morfológica. En este caso las caras que presentan una energía de unión menor que las caras  $\{011\}$  y son, por tanto, de mayor importancia morfológica, presentan siempre superficies planas.



Figura VII.9. Dos vistas diferentes de un mismo cristal de calcita. Las fotografías están relacionadas por un giro de  $180^\circ$ . Los cristales presentan caras planas  $\{10\bar{1}1\}$  y una región curva.

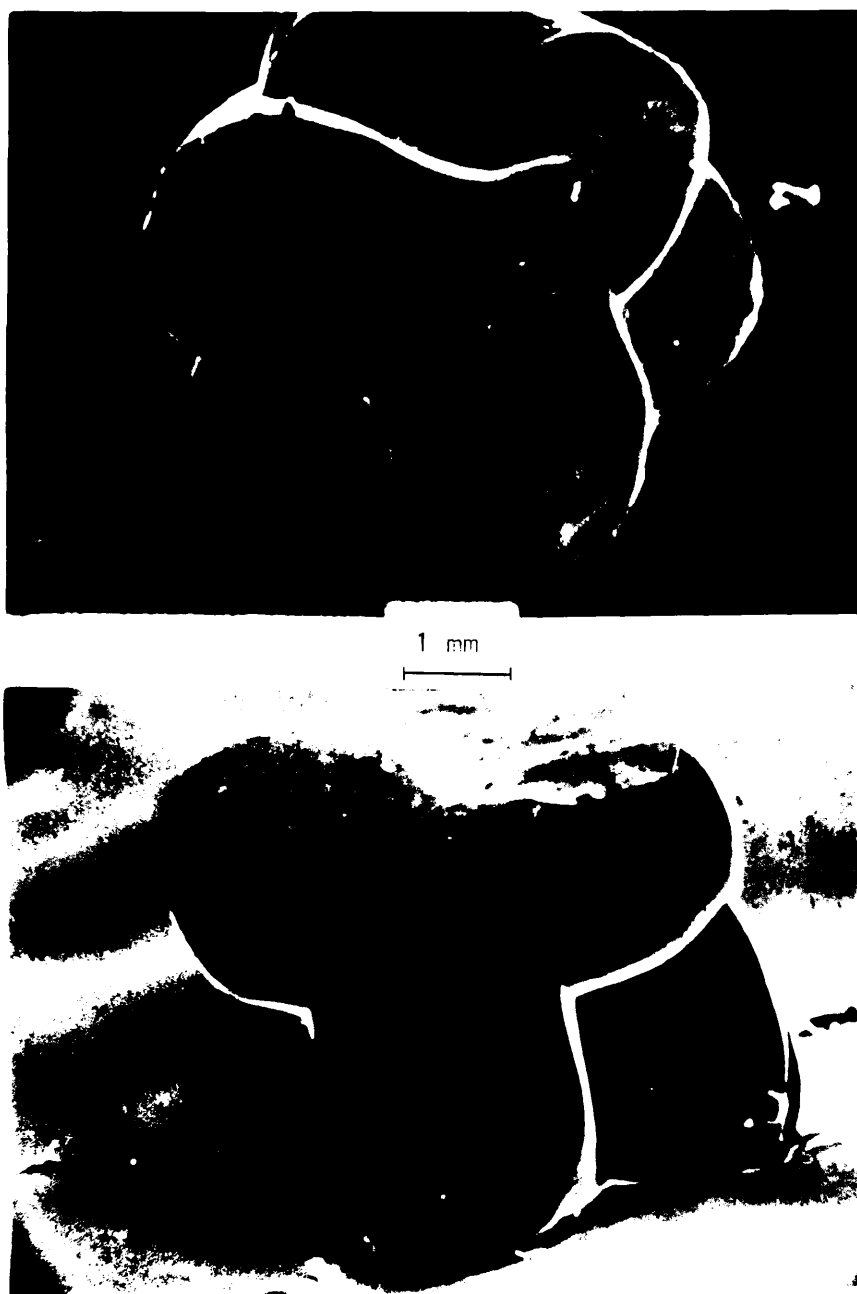


Figura VII.10. Dos vistas diferentes de un mismo cristal de calcita mostrando una banda curva poco desarrollada.

Nenon y Stoyanora (1979) han descrito la aparición de caras no-singulares sobre cristales de hielo. Estos autores encuentran que las caras correspondientes a los planos de mayor densidad reticular (habitualmente los correspondientes a caras  $F$  en la terminología de Hartmann y Perdok) permanecen siempre planas.

La interpretación de estos resultados podría hacerse también en base a las condiciones precisas de crecimiento descritas en párrafos anteriores.

### VII.3. LA ANISOTROPIA DEL APOORTE COMO GENERADORA DE INCLUSIONES, MACROESCALONES, CRISTALES HUECOS Y OTRAS IMPERFECCIONES.

#### VII.3.1. Generación de inclusiones líquidas en la región de "fluido - muerto" de un cristal que crece en un medio convectivo.

La formación de inclusiones durante el proceso de cristalización puede tener diversas causas (Deicha, 1955):

- La presencia de una materia extraña (por ejemplo una burbuja o una partícula sólida) puede bloquear solución en un punto del cristal, impedir el crecimiento y originar una inclusión.

- Cuando el crecimiento de un cristal se produce después de un proceso de disolución, también es frecuente la formación de inclusiones líquidas: La superficie redondeada en el proceso de disolución tiende a ser plana, durante el crecimiento, "tan pronto como sea posible". Esto tiene como consecuencia la generación de inclusiones en las aristas.

- Un salto brusco de temperatura puede causar un crecimiento demasiado rápido, lo que facilita la formación de inclusiones.

- Cuando un cristal en proceso de crecimiento es extraído de la solución, expuesto al aire y reintroducido de nuevo, el crecimiento después de esta interrupción conlleva a menudo la formación de inclusiones líquidas.

Por supuesto, en todos estos casos, la distribución de inclusiones en la superficie del cristal es totalmente aleatoria.

Además de en los casos citados, determinadas geometrías del aporte pueden dar origen a la formación de inclusiones. Esto ocurre en unas condiciones de crecimiento controladas por la difusión de volumen (agi

tación pobre), cuando existe una anisotropía en el transporte. A diferencia de los anteriores, las inclusiones así generadas tienen una distribución concreta, ciñéndose su aparición a regiones específicas del cristal.

Tal situación se da cuando un cristal crece suspendido en el seno de una solución en movimiento. La observación de la aparición de estas inclusiones durante el estudio cinético de los cristales de A.D.P. y K.D.P. nos ha llevado a hacer unas experiencias centradas en este tema. De este modo, se ha estudiado la influencia de la sobresaturación y de la velocidad de la solución en la proporción de inclusiones generadas en cristales de A.D.P. Las experiencias se han realizado mediante el aparato de crecimiento por convección forzada descrito en el capítulo III. La marcha experimental ha sido idéntica a la seguida en los estudios cinéticos (Secc. VI.2.1.), aunque el proceso de crecimiento se ha prolongado durante más tiempo (3-4 días). La disposición de las semillas se describe en la figura VII.11. La proporción de inclusiones se estudió mediante el microscopio Televisivo cuantitativo microvideomat descrito en la sección III.2.

Los cristales de A.D.P., crecidos a velocidades de la solución menores de 2.5 cm/s., y en condiciones de control cinético de la difusión de volumen, presentan en su parte "trasera" (respecto al flujo convectivo) una gran concentración de inclusiones en forma de velos. En la figura VII.12 puede observarse de una manera global este fenómeno. Por el contrario, para valores de  $V_s > 2.5$  cm/s, tanto la parte trasera como la delantera aparecen libres de inclusiones. La figura VII.13 ilustra este último caso (las pequeñas inclusiones que aparecen marcan el borde del germen y su origen es completamente diferente).



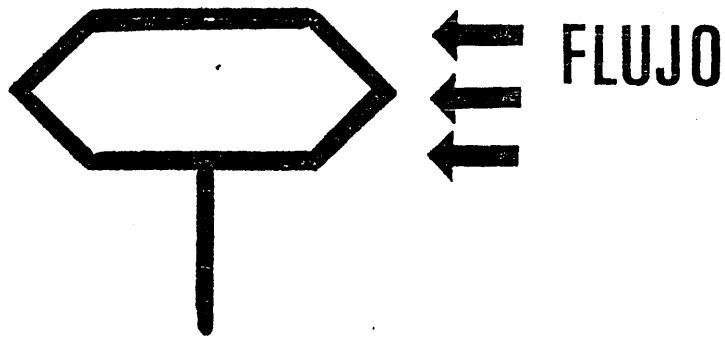


Figura VII.11. Disposición de la semillas de A.D.P. utilizadas para observar la generación de inclusiones.



Figura VII.12. Formación de inclusiones en la parte trasera (respecto al flujo) de cristales de A.D.P. a)  $V_s = 1\text{cm/seg.}$ ;  $\sigma = 2'45\%$ . b)  $V_s = 1\text{cm/seg.}$ ;  $\sigma = 2'45\%$ . c)  $V_s = 1\text{cm/seg.}$ ;  $\sigma = 3'92\%$ . d)  $V_s = 1\text{cm/seg.}$ ;  $\sigma = 1'96\%$ . En todos los casos  $T = 29^\circ\text{C}$ .



Figura VII.13. Cristal de A.D.P. crecido en un medio convectivo con  $V_s = 3.8$  cm/seg. Tanto la parte trasera como la delantera están libres de inclusión. Temperatura =  $29^{\circ}\text{C}$ ; Sobresaturación = 1.2 %.

Una observación más en detalle de los cristales - lleva a la conclusión de que se forman dos tipos de inclusiones diferentes:

Unas son superficiales y se desarrollan paralelamente a las caras {100}. Generalmente van asociadas a macroescalones, y aunque a veces presentan gran extensión superficial, su espesor es mínimo (5). Los macroescalones, sobre estas caras, son decrecientes en el sentido de las líneas de corriente y se forman preferentemente en la mitad trasera del cristal. En la figura VII.14 pueden observarse inclusiones de este tipo. En la figura VII.15 se muestran macroescalones de crecimiento desarrollados sobre las caras {100} e inclusiones asociadas. Tanto los macroescalones como las inclusiones, presentes en las caras prismáticas del A.D.P, solo aparecen para valores de la sobresaturación mayores del 1.5%.

El segundo tipo de inclusiones ocupa la parte central del cristal en su mitad trasera. La disposición de estas inclusiones es - paralela a las caras {101}, constituyendo series paralelas (figura VII.16), a veces interconectadas formando "peines" (Fig. VII.17) o velos más irregulares que mantienen sin embargo un cierto paralelismo respecto a estas caras (Fig. - VII.18). La forma que toman estas inclusiones, así como su tamaño, depende fundamentalmente de la sobresaturación y la velocidad de la solución. Altas sobresaturaciones y pobre agitación son condiciones que conllevan una mayor proporción de inclusiones (Fig. VII.19).

En la figura VII.20 se ha representado la variación de la proporción de inclusiones con la velocidad de la solución. Como puede observarse, la proporción de inclusiones es máxima en condiciones de régimen laminar con zona de fluido muerto, descendiendo con la velocidad de la solución

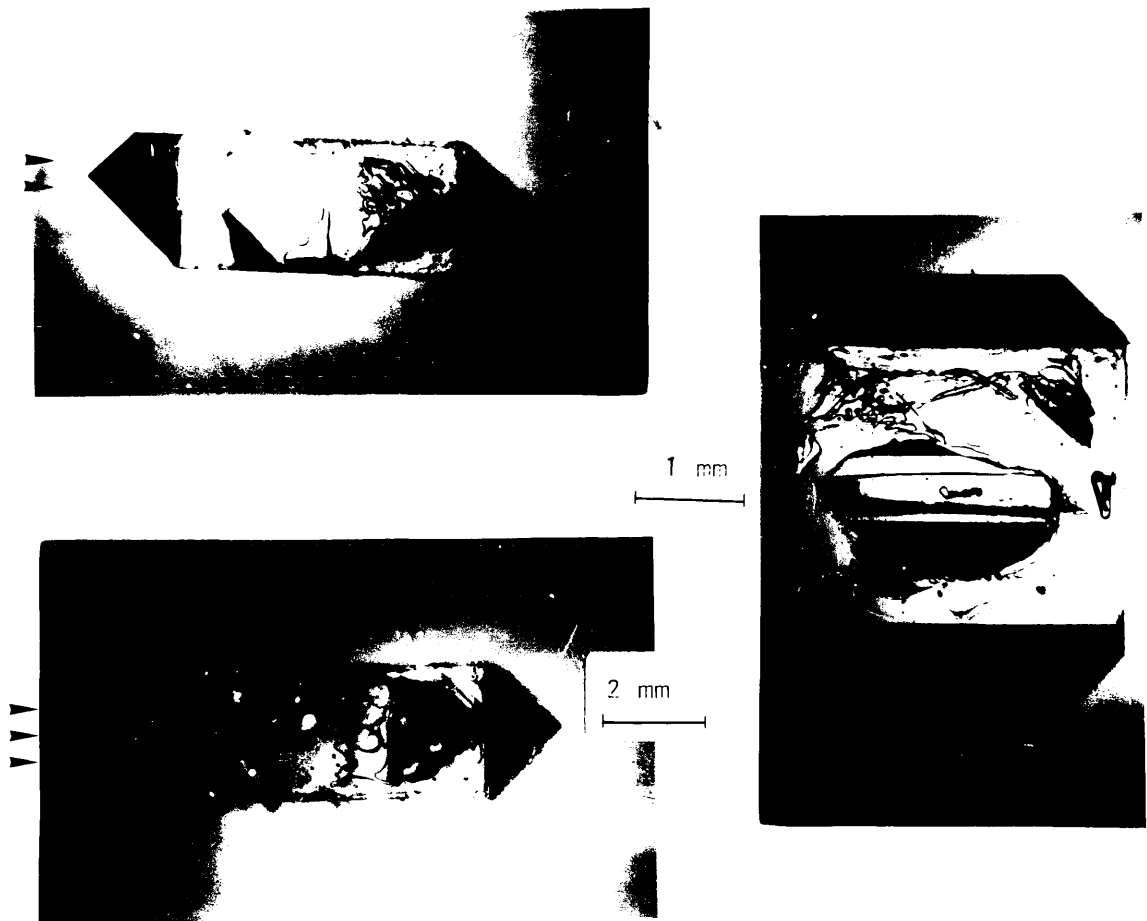


Figura VII.14. Inclusiones paralelas a las caras  $\{100\}$  de cristales de A.D.P.  
 $V_s = 1 \text{ cm/seg.}$ ;  $\sigma = 3'92 \%$ ;  $T = 29^\circ\text{C.}$



Figura. VII.15. Macroescalones desarrollados sobre las caras {100} de cristales de A.D.P.  $V_s = 1$  cm/seg.;  $\sigma = 3.92$  %;  $T = 29^\circ\text{C}$ .



Figura VII.16. Inclusiones paralelas a las caras {101} de un cristal de A.D.P. formadas en la parte trasera.  $V_s = 1$  cm/seg.  $\sigma = 2'45$  %;  $T = 29^\circ\text{C}$ .



Figura VII.17 Detalle de un conjunto de inclusiones paralelas a las caras {101} de un cristal de A.D.P.  $V_s = 1$  cm/s  $\sigma = 2'45$  %;  $T = 29^\circ\text{C}$ .



Figura VII.18. Inclusiones en forma de velo generadas en la parte trasera de un cristal de A.D.P.  $V_s = 0'25$  cm/seg.  $\sigma = 2'21$  %.  $T = 29^\circ\text{C}$ .

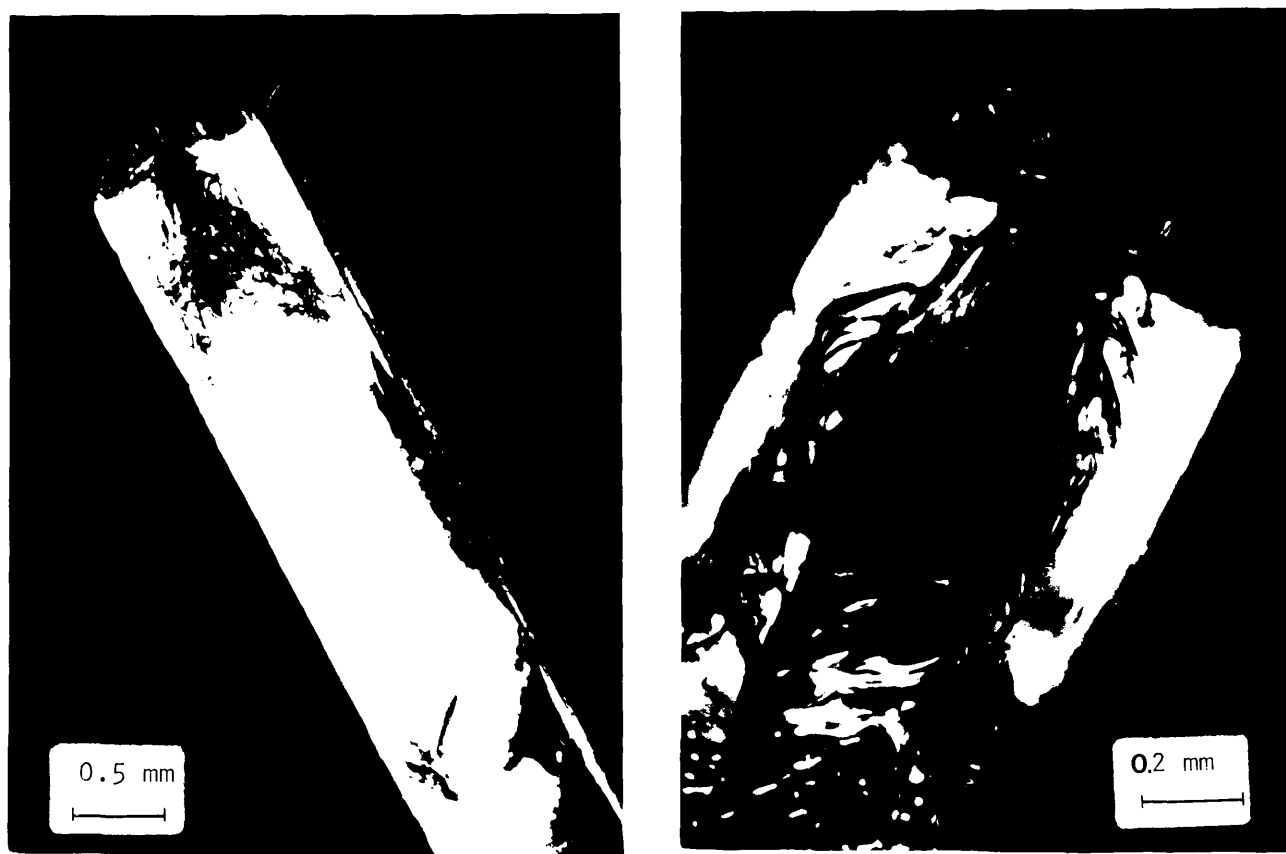


Figura VII.19. Gran proporción de inclusiones generadas a muy bajos valores de  $V_s$  y altas sobresaturaciones.  $V_s = 0.25$  cm/seg; sobresaturación = 2'45 %;  $T = 29^\circ\text{C}$ .



hasta un valor de  $V_s \approx 2.4$  cm/s. A partir de este valor no se forman inclusiones en la parte trasera de los cristales.

La influencia de la sobresaturación en la proporción de inclusiones se encuentra representada en la figura VII.21. A bajas sobresaturaciones, la proporción de inclusiones es mínima, aumentando hasta un máximo para  $\sigma \approx 1.7\%$ . A partir de este valor la proporción de inclusiones disminuye ligeramente para terminar manteniéndose constante. Es de señalar que la coexistencia de inclusiones paralelas a  $\{100\}$  y  $\{101\}$  solo se da para valores de  $\sigma > 1.5\%$  (Fig. VII.22).

### VII.3.2. Cristales huecos, Tolvas y formas en "T" generadas por la anisotropía del aporte.

Como se decía anteriormente, en el caso del A.D.P. a altas sobresaturaciones y pobre agitación, la proporción de inclusiones generadas es máxima (ver Fig. VII.19). En estas condiciones el volumen de las inclusiones puede llegar a ser tal, que en la región trasera de la parte central del cristal, este sea prácticamente hueco. Un caso límite lo constituye la situación en la que las caras  $\{101\}$  traseras no llegan a cerrarse, manifestando los cristales este hueco exteriormente (Fig. VII.23).

Además de  $\sigma$  y  $V_s$  los fenómenos morfológicos generados por la anisotropía del aporte van a resultar influidos por las características intrínsecas del cristal que crece y por la interacción soluto-solvente. Por ejemplo tanto en el cloruro sódico como en el nitrato sódico, la anisotropía en el aporte no da lugar a la formación de inclusiones en la parte trasera.

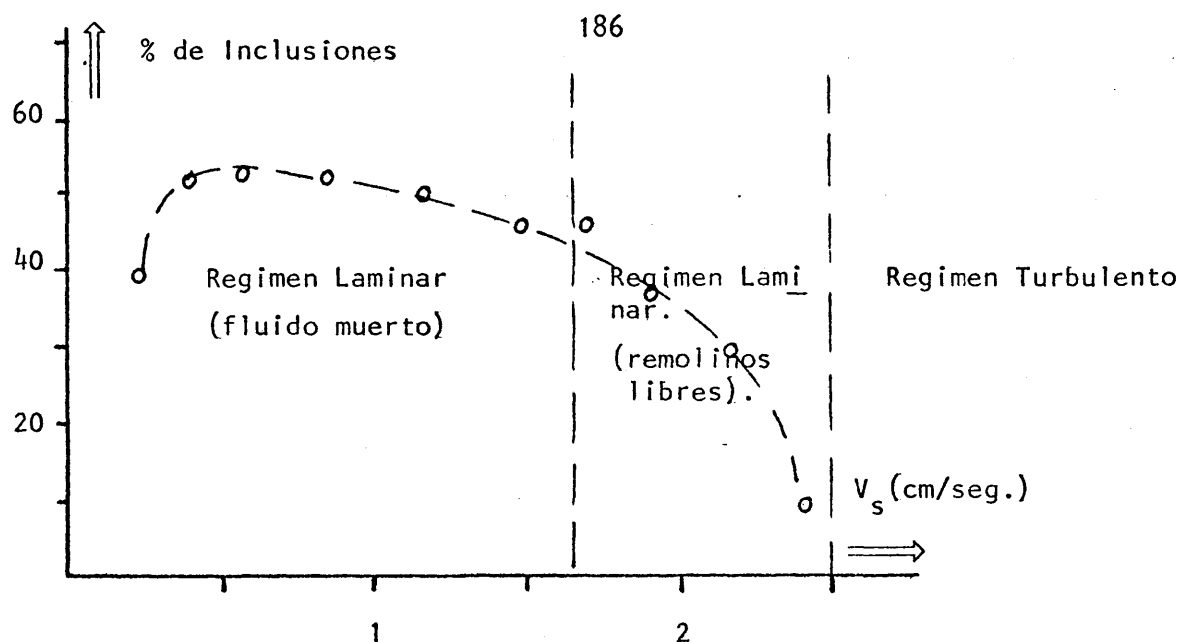


Figura VII.20. Relación entre % de inclusiones y velocidades de la solución.  
Caso del A.D.P. Sobresaturación = 2'45 %;  $T = 29^{\circ}\text{C}$ .

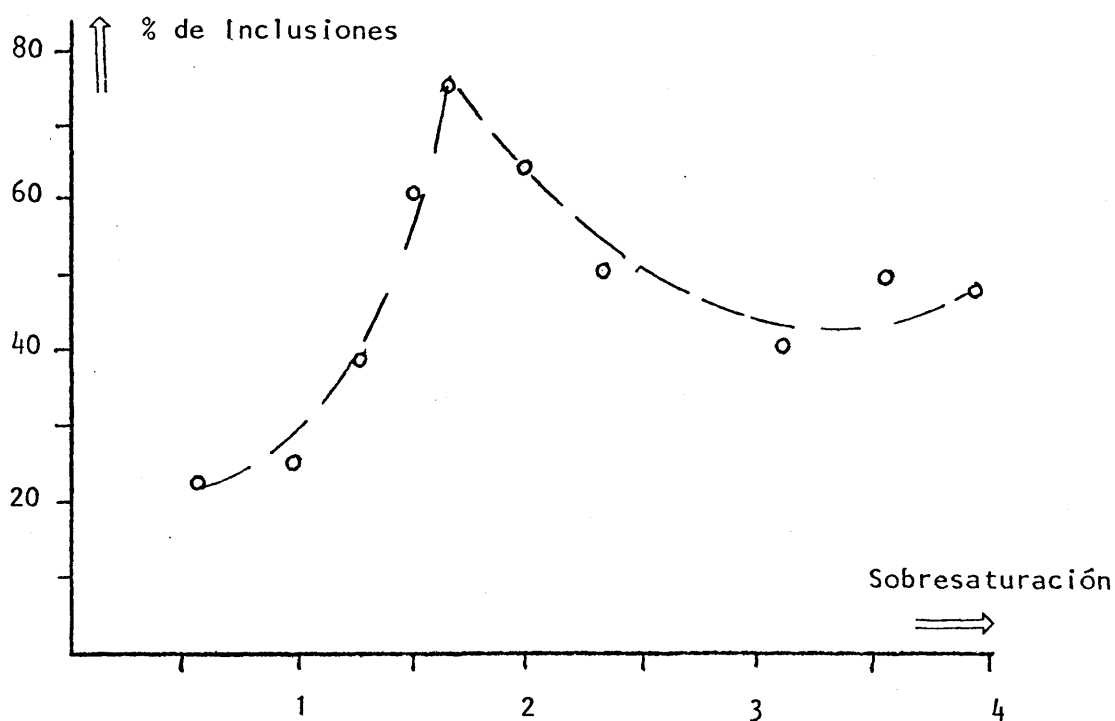


Figura VII.21. Relación entre % de Inclusiones y sobresaturación. A.D.P.  
 $V_s = 1'15$  cm/seg.;  $T = 29^{\circ}\text{C}$ .



Figura. VII.22. Coexistencia de inclusiones paralelas a las caras  $\{100\}$  y  $\{101\}$  del A.D.P.  $\sigma = 2'45 \%$ ;  $V_s = 1$  cm/seg.;  $T = 29^\circ\text{C}$ .



Figura VII.23. Cristal de A.D.P. hueco en su parte trasera.  $V_s = 0.25$  cm/seg.  
Sobresaturación = 2'45 %;  $T = 29^\circ\text{C}$ .

En el caso del  $\text{NO}_3\text{Na}$ , la aparición de grandes macroescalones, en las caras paralelas al flujo, da lugar a la formación de cristales en "T" y de Tolvas. Salvo en las caras perpendiculares al flujo y en un primer tramo de las paralelas, los cristales presentan una superficie rugosa - (Fig. VII.24). Vistos desde las caras en posición de sombra, los cristales son generalmente huecos (Fig. VII.25).

Situaciones similares se dan en el caso del cloruro sódico (Fig. VII.26). A altas sobresaturaciones el cloruro sódico tiende a dar estructuras en forma de bloques (block-shaped crystals) (Petrov et al, 1969). Ello es debido a que estas altas sobresaturaciones pueden originar núcleos que se agregan al cristal en posiciones subparalelas. Cuando estas condiciones se dan en un cristal que crece en el seno de un fluido en movimiento, la agregación de núcleos tiene lugar preferentemente sobre las caras en posición perpendicular al flujo, que desarrollan así una estructura de bloques, - mientras que las demás caras presentan un aspecto normal. (Fig. VII.27).

### VII.3.3. Interpretación de las morfologías inducidas en base al modelo teórico.

La generación de macroescalones en las superficies cristalinas paralelas al flujo convectivo, tiene fácil explicación en base al modelo teórico que se abordaba en el capítulo V. Como se señalaba en V.4.7, el gradiente de velocidades experimentado por el fluido en las proximidades del sólido se traduce en un gradiente de concentraciones. El espesor de la capa límite de concentración aumenta con la raíz cuadrada de la distancia "aguas abajo" del borde inicial.

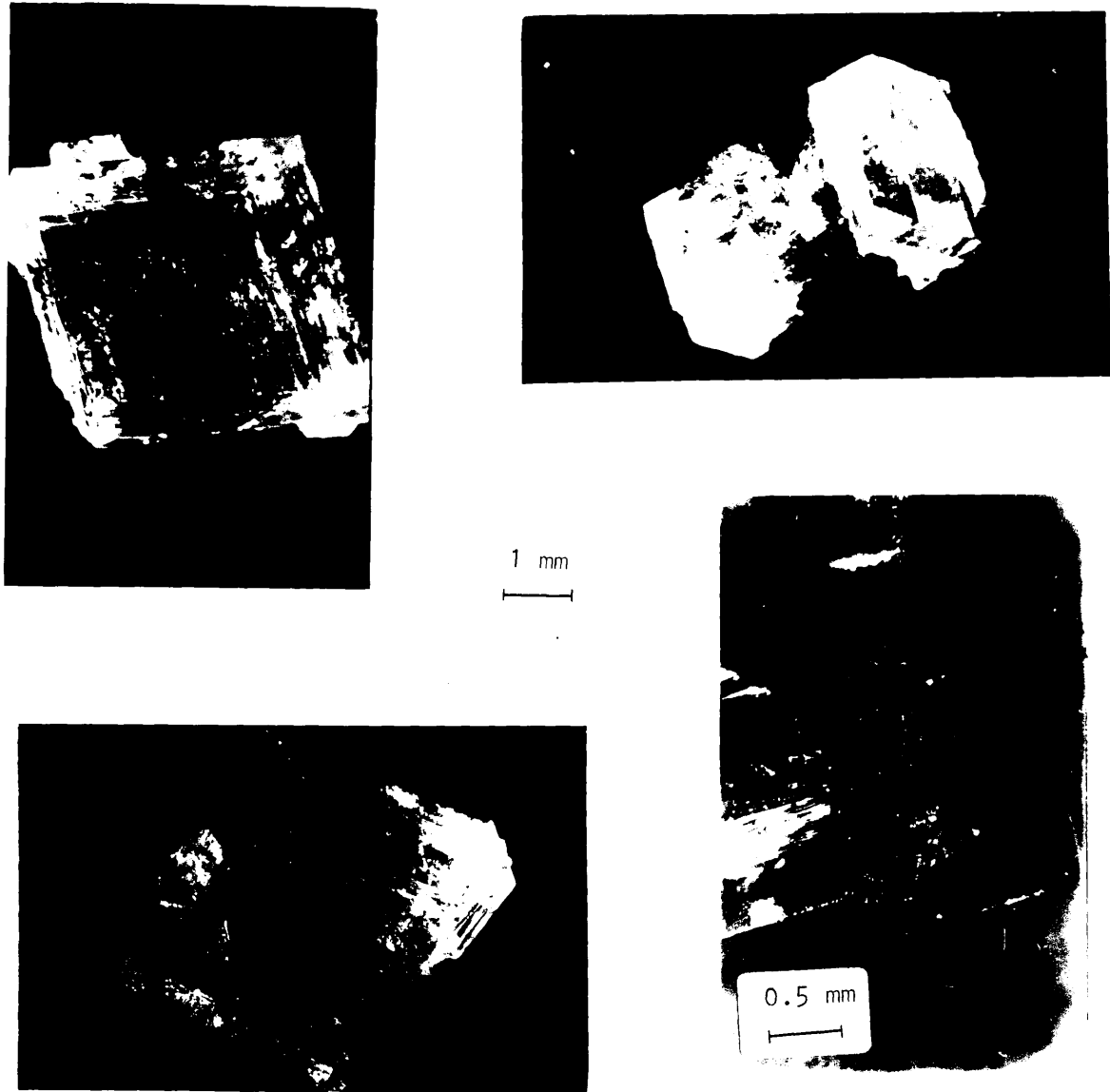


Figura VII.24. Cristales de  $\text{NaNO}_3$  presentando macroescalones y tolvas inducidos por la geometría del aporte.  $T = 29^\circ\text{C}$ .  $V_s = 1.5 \text{ cm/seg}$ .

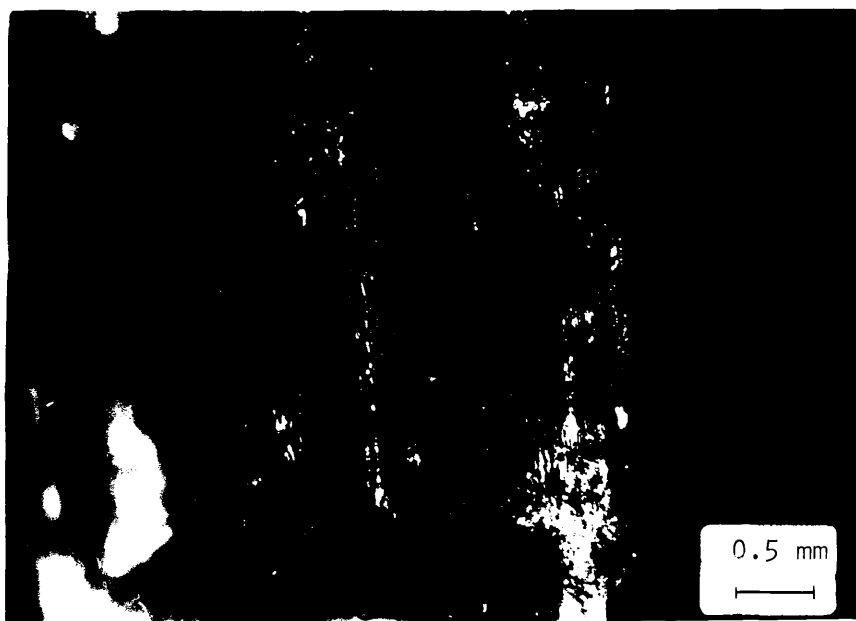
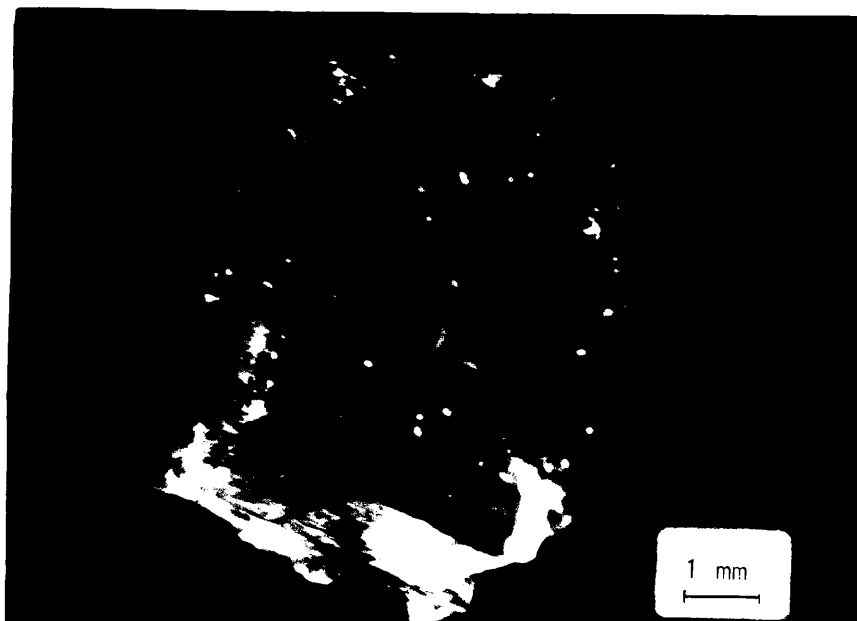


Figura VII.25. Cristales de  $\text{NaNO}_3$  huecos en su parte trasera por efecto de la anisotropía del aporte.

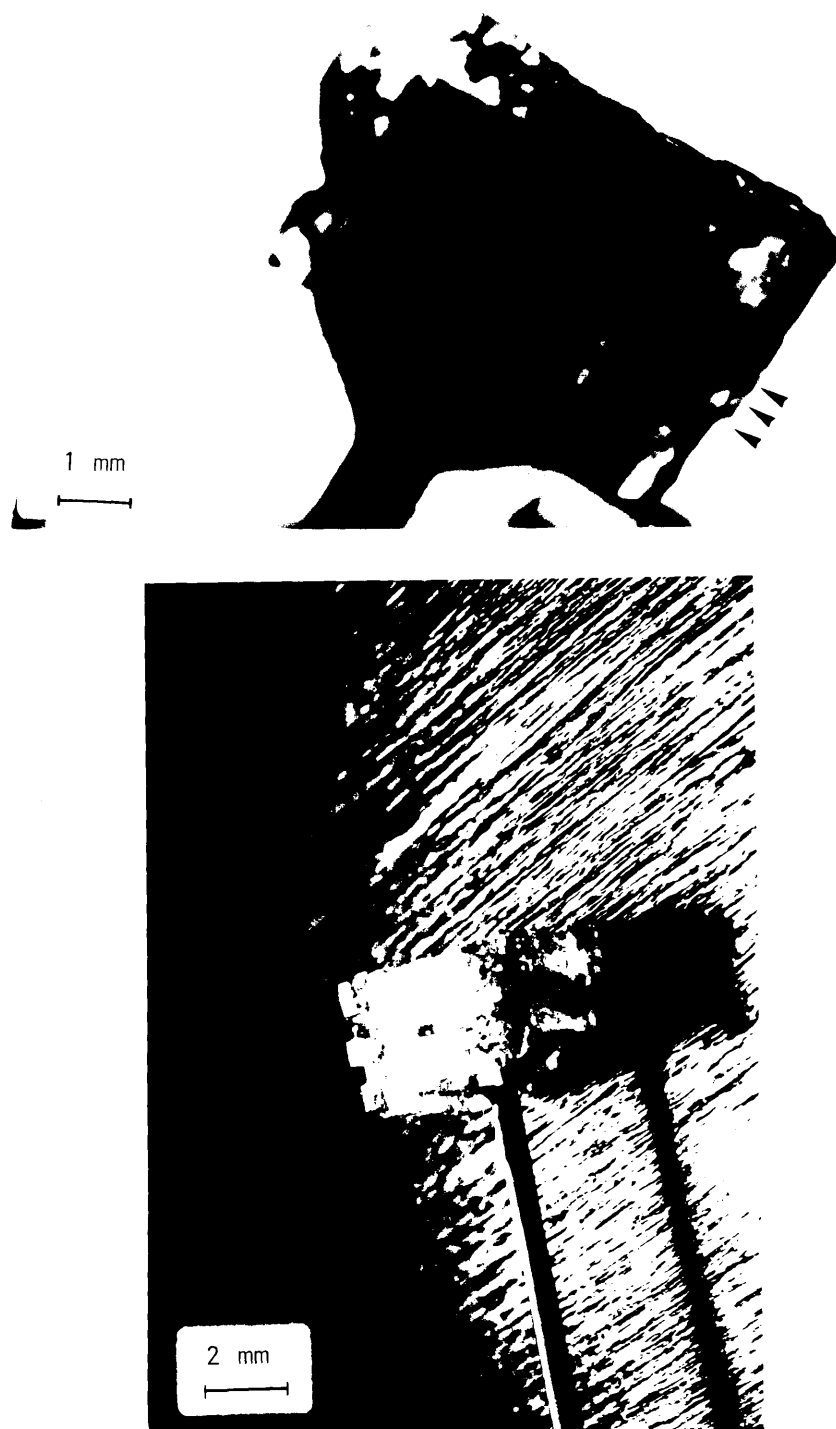


Figura VII.26. Huecos y macroescalones generados en la parte trasera de un cristal de NaCl.  $T = 29^{\circ}\text{C}$ ;  $V_s = 1 \text{ cm/seg}$ . Sobresaturación = 0.007 %.



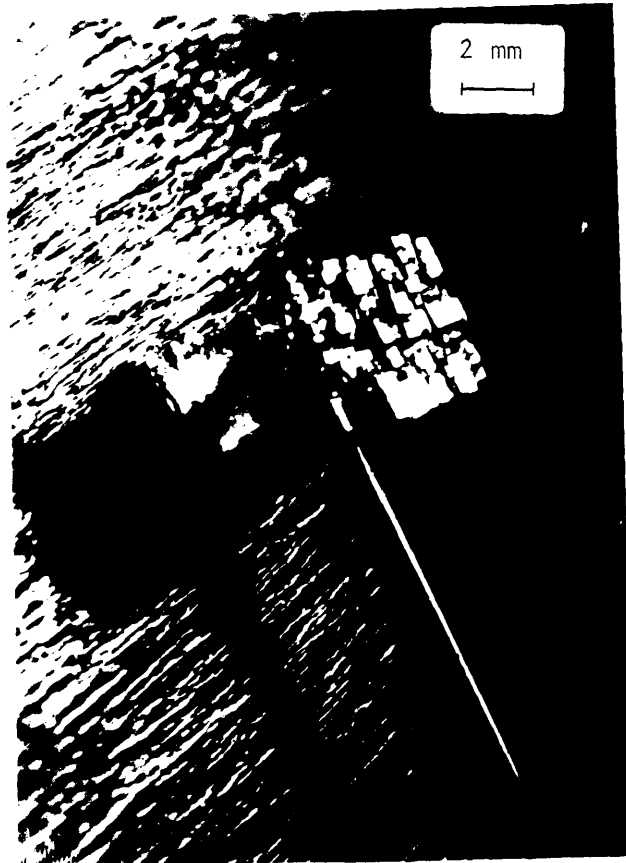


Figura VII.27. Estructura en forma de bloques de la cara  $\{100\}$  de un cristal de NaCl perpendicular al flujo.  $T = 29^{\circ}\text{C}$ ; Sobresaturación  $= 0.007\%$ ;  $V_s = 1\text{ cm/seg.}$

La variación de la concentración en la interfase, con respecto a esta distancia, vendrá dada (ver ecuación [V.54]) por la expresión:

$$c_{int} = c_{\infty} - 3V_c D_v^{-2/3} v^{1/6} \frac{\rho_c}{\rho_s} \left(\frac{x}{V_s}\right)^{1/2} \quad [VII.1]$$

donde  $x$  es la distancia del borde inicial. Al aumentar la sobresaturación global  $\sigma_{\infty}$ , la relación  $V_c - \sigma_{\infty}$  sigue una ley lineal (ver cap. IV). En estas condiciones, el aumento de  $\sigma_{\infty}$  se va a traducir en fuertes incrementos de  $V_c$ , y, siguiendo [VII.1], la diferencia  $c_{\infty} - c_{int}$ , para un valor dado de  $x$ , se va a incrementar con  $\sigma_{\infty}$ .

Strickland-Constable (1971) estudia teóricamente las condiciones en las que la existencia de diferentes concentraciones en la superficie del cristal se traduce en generación de macroescalones:

Considerense dos áreas de la superficie cristalina, caracterizada por diferentes valores de  $c_{int}$ , en las que inicialmente hay una distribución homogénea de escalones de crecimiento (6). Si en el área en que se generan los escalones de crecimiento (en nuestro caso la más próxima al borde delantero de la cara) la sobresaturación  $\sigma_{int}$  es mayor, la velocidad de avance de los escalones sobre este área será mayor que en la segunda. Como consecuencia se va a producir un apilamiento de escalones en la unión de las dos áreas, desarrollándose un escalón macroscópico en la superficie. Por supuesto, para que esta situación se produzca la distancia media entre escalones de crecimiento (1) ha de ser menor que la distancia media de difusión de una unidad de crecimiento sobre la superficie ( $x_s$ ) (7).

Puesto que la proporción de escalones aumenta con la sobresaturación (es decir,  $l$  disminuye), la anterior situación, en ocasiones sólo va a darse por encima de un cierto rango de sobresaturaciones. Esto explica el hecho de que la presencia de macroescalones sólo se aprecie en las caras  $\{100\}$  del A.D.P. para valores de  $\sigma_{\infty} > 1.5\%$ .

En la misma línea de razonamiento se explica la generación de inclusiones paralelas a las caras  $\{100\}$  del A.D.P. En efecto, de la ecuación [VII.1] se deduce que a una cierta distancia "aguas abajo", sobre la superficie paralela al flujo, la sobresaturación descenderá a cero. Puesto que el crecimiento requiere la existencia de una sobresaturación positiva, más allá de este punto se producirá un efecto de "indigencia (Starvation)". Este efecto conlleva la formación de inclusiones líquidas. Carlson (1958) encuentra velos de inclusiones en cristales de K.D.P y A.D.P cuando la agitación fué insuficiente y postula un origen de este tipo.

Sin embargo, para determinados valores de la sobresaturación y de  $V_s$ , es cuestionable que se llegue a valores de  $\sigma_{int} = 0$  en alguna parte de la cara, teniendo en cuenta las limitadas dimensiones de esta. La generación de inclusiones podría explicarse en este caso como asociada a la existencia de macroescalones: La presencia de estos en las caras  $\{100\}$  paralelas al flujo, a bajos valores de  $V_s$ , produce un efecto de "sombra", y la generación, en la proximidades del escalón de una región de fluido muerto, donde el efecto de "hambre" se alcanza con mayor facilidad. Ello explicaría también el trazado de este tipo de inclusiones, generalmente paralelo a los macroescalones (Fig. VII.14).

En cuanto a las caras  $\{101\}$  en posición de sombra, los fenómenos de indigencia son fácilmente explicables si se tiene en cuenta -

el gran desarrollo de la capa límite de difusión en la región de "fluido muerto". Puesto que hay un gradiente de concentraciones decreciente hacia el centro de las caras en esta posición, se explica también el hecho de que la presencia de inclusiones sea máxima en el centro del cristal, pudiendo aparecer los bordes limpios (Fig. VII.18).

Por último hay que señalar que, tal como se deducía de [VII.1], el gradiente de concentraciones aguas abajo aumenta con la sobresaturación. Como consecuencia, la proporción de inclusiones, para un valor dado de  $V_s$ , va a aumentar con la sobresaturación. Ello sucederá hasta un cierto nivel, a partir del cual, el alto valor de partida de  $\sigma_\infty$  condicionará que el gradiente de concentraciones permita con dificultad que se alcancen valores de  $\sigma_{int} \leq 0$ . Así se explicaría el ligero descenso del % de inclusiones para  $\sigma_\infty > 2\%$  (Fig. VII.21).

#### VII.4. CRITERIOS DE INTERPRETACION MORFOLOGICA.

En los últimos años se ha realizado un notable es fuerzo interpretativo de la morfología mineral (Grigor'ev, 1965) a partir del análisis de la influencia de la estructura (Hartman, 1953; Dowty, 1976) y de las condiciones de crecimiento (Sunagawa, 1977).

La mayor parte de la información generada sobre este tema procede del trasvase a partir del campo de crecimiento cristalino de sustancias sintéticas. Este hecho implica unas limitaciones, ya que las diferentes técnicas de crecimiento cristalino tratan con sistemas monocomponentes o, todo lo más, con soluciones de estructura sencilla. Sin embargo, el bagaje teórico y la conceptualización que se está generando en este campo, es útil pa ra interpretar los fenómenos morfológicos minerales desde una perspectiva gené tica y evolutiva.

En este marco, los resultados morfológicos descri tos en las secciones anteriores podrían constituir criterios de interpretación. No obstante, cualquier extrapolación a medios naturales ha de hacerse con gran des prevenciones. En efecto, del presente trabajo experimental, en el que únicamente se juega con los parámetros sobresaturación y geometría del aporte, se deducen diferentes mecanismos de generación de morfologías idénticas. El desarrollo desigual de caras homólogas puede ser producido por la anisotropía del aporte o por una diferente proporción de imperfecciones. La coexistencia de ca ras redondeadas y planas puede ser debida a fenómenos de crecimiento (geometría radial del aporte y crecimiento controlado por éste; absorción selectiva de im purezas sobre determinadas caras), fenómenos de disolución con transporte anisótropo, o incluso a la presencia simultanea de crecimiento y disolución (Figs.

VII.9, VII.8, VII.5.). De las morfologías no pueden extraerse por tanto conclusiones genéticas de manera inmediata. Es necesario atender a otros criterios, estadísticos, estructurales composicionales y genéticos para, de su apoyo mutuo, deducir una hipótesis seria (Rodríguez y Prieto, 1981).

Si se tiene en cuenta que en la Naturaleza no se juega con sistemas monocomponentes, la presencia de impurezas y la interacción del cristal que se desarrolla con el medio de cristalización, la extrapolación se hace aún más problemática. No obstante del campo del crecimiento cristalino surgen conceptos que pueden ir aproximando cada vez más la comprensión de fenómenos naturales. El concepto de factor de entropía de superficie y su aplicación al estudio de la interacción soluto-solvente (Bourne and Davey, 1976; Chernov, 1975) suponen un salto cualitativo en este sentido. Las conclusiones que se desprenden de este trabajo, con sus limitaciones, pueden constituir un criterio más.

## Notas VII.

- (1) Smol'skii (1980) incorpora a un aparato de crecimiento de cristales en solución una cámara de Lang (Tanner, 1976). De esta forma obtiene topogramas de rayos X directamente en la célula de cristalización, durante el proceso de crecimiento.
- (2) Es necesario tener en cuenta que las semillas que se utilizan para hacer experiencias de crecimiento tienen, con frecuencia, desarrollos previos desiguales de caras homólogas, y diferente proporción de imperfecciones sobre estas. Este hecho hace que la anisotropía del aporte superponga sus efectos a una tendencia previa inherente al germen. El fenómeno puede quedar así enmascarado, al menos visualmente. Por esta razón, las experiencias de crecimiento deben ser prolongadas, de modo que los fenómenos inducidos por el transporte terminen cobrando preponderancia.
- (3) Por supuesto, caras curvas se pueden generar como formas de crecimiento debido a la presencia de impurezas (Franke et al, 1979). Sin embargo, en ausencia de estas, se obtienen morfologías similares inducidas por el aporte.
- (4) Se emplean los términos F, S y K siguiendo la teoría de P.B.C's (Hartmant 1953).
- (5) Es importante recordar, como dato relevante para su posterior interpretación, la posición paralela de las caras {100} respecto al flujo.
- (6) Se prescinde aquí del origen de estos escalones, haciendose el tratamiento

to independientemente de que se deba a nucleación bidimensional o dislocaciones helicoidales.

- (7) Si  $l \gg x_x$ , la velocidad de avance de los escalones depende sólamente de  $\sigma_{int}$  y es independiente de  $l$ . De este modo parece posible que los escalones, en la zona de menor sobresaturación se aproximen, de forma que se compensa su menor velocidad en este area. La velocidad de crecimiento global permanece constante en ambas areas, y no se generan macroescalones.



VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

- 1°) Se ha puesto a punto un aparato de crecimiento de cristales por convección artificial con peculiaridades específicas. La técnica permite controlar - la temperatura de cristalización, la sobresaturación y la velocidad lineal de la solución.
- 2°) Con el objeto de situar la difusión de volumen en el contexto del proceso de crecimiento, se ha hecho una síntesis de todas las teorías cinéticas - de crecimiento cristalino. Se definen las condiciones necesarias para que haya un control cinético de los procesos de difusión de volumen o de los procesos de integración de superficie. Se establecen las vías posibles pa - ra la estimación de la cinética de difusión de volumen, escogiéndose la - configuracional en base a criterios de tipo metodológico: La finalidad - del trabajo no es optimizar el crecimiento, sino explicar sus mecanismos y en base a ellos la cinética y la morfología de crecimiento.
- 3°) Mediante un sistema que permite visualizar las líneas de corriente, se ha estudiado el régimen hidrodinámico global del fluido en torno al cristal creciente, para diferentes velocidades de la solución.

Para valores de  $V_s$  muy bajos ( $Re < 87$  en nuestra cé - lula de cristalización), el régimen es laminar con la formación de una re - gión de remolinos cerrada en la zona de "sombra". Para velocidades mayo - res ( $87 < Re < 120$ ) el régimen es laminar, pero los remolinos de la zona de - sombra son libres. Finalmente para  $Re > 120$  el régimen es turbulento.

- 4°) Dentro de las condiciones de régimen laminar, se han considerado tres - orientaciones de la superficie cristalina respecto a las líneas de corrien -

te:

- Posición paralela.
- Posición perpendicular.
- Posición de sombra.

Se describen las características de las isolneas de velocidad y concentración, en las capas límites respectivas, generadas en las proximidades de estas caras.

5°) A partir de las Teorías de Dinámica de Fluidos y Transferencia de masa se han deducido las expresiones configuracionales de la velocidad de crecimiento para las geometrías de aporte descritas:

-Régimen Laminar, caras paralelas al flujo convectivo:

$$V_c = \frac{1}{3} D_v^{2/3} v^{-1/6} \left(\frac{x}{V_s}\right)^{-1/2} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left(\frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}}\right)$$

-Régimen Laminar, caras perpendiculares al flujo convectivo:

$$V_c = \frac{1}{2.4} D_v^{2/3} \left(\frac{v}{a}\right)^{1/2} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left(\frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}}\right)$$

-Régimen laminar con región de fluido muerto, caras en posición de sombra:

$$V_c = \frac{D_v}{1/2 L + 3 \left(\frac{D_v}{v}\right)^{1/3} \left(\frac{v \cdot x}{V_s}\right)^{1/2}} \frac{\rho_s}{\rho_c} \left(\frac{c_\infty - c_{int}}{1 - c_{int}}\right)$$

6°) Como consecuencia del modelo teórico se desprende que cuando un cristal - crece en condiciones de convección, bajo control de la difusión de volumen, el aporte de unidades cristalinas no es isótropo:

-Caras homólogas, de un mismo cristal, van a tener un desarrollo diferente en función de su orientación respecto al flujo.

-A nivel de cara (salvo en las perpendiculares al flujo) el aporte tampoco es isótropo y este fenómeno ha de tener también unas implicaciones morfológicas.

7°) La existencia de una anisotropía en el aporte no es un fenómeno específico de la convección. En condiciones de difusión pura (difusión en geles) o "casi" pura (crecimiento en gota) pueden darse situaciones de este tipo. Basta con que haya un gradiente general de concentraciones, independiente del creado en torno al cristal.

Mediante un microscopio interferométrico se ha estudiado la distribución de líneas de equiconcentración para el caso de cristales que crecen en el borde de una gota de solución saturada. Los resultados son - significativamente coincidentes con la distribución de isolíneas de concentración postulada para un medio convectivo. Las implicaciones morfológicas han de serlo también.

8°) Se ha estudiado la variación de la velocidad de crecimiento con la velocidad de la solución para caras homólogas con diferente orientación respecto al flujo. El estudio se ha realizado con diferentes sustancias (A.D.P, K.D.P, NaCl y  $\text{NO}_3\text{Na}$ ). Los resultados se han recogido en curvas  $V_c - V_s$ . Del análisis de estas curvas pueden deducirse varios elementos comunes (La explicación en base al modelo teórico se recoge ente paréntesis):

- Para altos valores de  $V_s$ ,  $V_c$  apenas se altera con el incremento de  $V_s$  (crecimiento controlado por la integración en el cristal).
- Para  $V_s > 2.5$  cm/seg, la velocidad de crecimiento de caras homólogas tiende a ser idéntica, independientemente de su orientación respecto al flujo (Régimen turbulento que implica aporte isótropo).
- Las caras en posición de sombra apenas experimentan aumento en la velocidad de crecimiento, al aumentar la velocidad de la solución - para  $V_s < 1.5$  cm/seg. (En la región de fluido muerto las fuerzas de viscosidad dominan a las inerciales y el aporte se realiza fundamentalmente por difusión).

Comparando entre sí las curvas de diferentes sobresaturaciones, puede deducirse además:

- El valor de  $V_c$  correspondiente a las asíntotas de las curvas aumenta con la sobresaturación. (Con la sobresaturación aumenta la capacidad de adsorción del cristal y, el control de  $V_c$  por la integración de superficie se alcanza para valores más altos de  $V_s$ ).

De lo anterior se desprende que el modelo teórico tiene buen ajuste cualitativo con los datos experimentales.

9°) Se han realizado experiencias de cinética de disolución, obteniéndose curvas  $V_D - V_s$ . Del análisis de estas curvas se desprenden las siguientes conclusiones:

- Para valores de  $V_s > 2.5$  cm/seg, las velocidades de disolución de caras homólogas tienden a ser idénticas, independientemente de su orientación respecto al flujo convectivo.

-En el caso de régimen laminar estos valores son diferentes.

-Las caras en posición de sombra tienen una velocidad de disolución casi invariable con  $V_s$ , para  $V_s < 1.5$  cm/seg.

La interpretación es la misma que se hizo para las velocidades de crecimiento. La cinética de disolución refuerza por consiguiente el modelo teórico.

10°) El conocimiento de la sobresaturación en la interfase, a partir de la cinética de disolución, permite contrastar cuantitativamente las expresiones configuracionales de la velocidad de crecimiento con los datos experimentales. El ajuste puede considerarse satisfactorio.

11°) Con el objeto de extender las conclusiones a geometrías de aporte análogas, se ha estudiado estadísticamente la velocidad de crecimiento de caras homólogas, con diferente orientación respecto a las líneas de equiconcentración. Los experimentos se realizaron en "borde de gota", empleándose hexametileno tetramina, borato sódico, nitrato potásico, sulfato magnésico heptahidratado, A.D.P y nitrato sódico. De ellos se desprende que la extrapolación es posible.

12°) La configuración de flujo tiene una influencia en la morfología global del cristal. Caras homólogas de un mismo cristal con orientaciones diferentes respecto al flujo convectivo van a alcanzar desarrollos desiguales. En nuestro dispositivo experimental esta anisotropía en el aporte se produce para  $Re < 120$ .

- 13°) Cuando la anisotropía en el aporte se debe a la presencia de un gradiente general de concentraciones se producen fenómenos idénticos. La coexistencia de crecimiento y disolución (caras curvas y planas), en un mismo cristal y simultáneamente es un caso extremo de lo anterior.
- 14°) La presencia en un mismo cristal de caras bien definidas y caras redondeadas, no requiere necesariamente que hayan coexistido crecimiento y disolución. Un proceso de exclusiva disolución, en presencia de un transporte anisótropo, puede dar lugar a morfologías similares.
- 15°) La existencia de caras curvas puede ser también el resultado de un proceso de exclusivo crecimiento en condiciones precisas:
- Aporte isótropo y radial.
  - Crecimiento controlado exclusivamente por el transporte.
- 16°) En condiciones de crecimiento controladas por la difusión de volumen, cuando existe una anisotropía en el aporte, pueden generarse inclusiones en la región trasera (respecto al flujo) del cristal. La génesis de estas inclusiones se explica en base al modelo teórico como debida a la evolución de macroescalones en las caras paralelas al flujo. En la región de fluido muerto estas inclusiones se forman por "indigencia".

Se ha estudiado la variación de la proporción de inclusiones con la sobresaturación y la velocidad de la solución para el caso del A.D.P. La cuantificación se realizó por medio de un microscopio Microvideomat. Los resultados se explican en base al modelo teórico.

- 17°) A altas sobresaturaciones, control del crecimiento por la difusión de volumen y anisotropía del aporte, se pueden generar cristales huecos, tolvas y formas en "T". Estas morfologías se observaron en cristales de nitrato sódico, A.D.P. y cloruro sódico crecidos por convección. La aparición de estructuras en forma de bloques, en las caras perpendiculares al flujo, se interpreta bajo la misma óptica.
- 18°) Finalmente, se han establecido las limitaciones impuestas a la hora de utilizar la aparición de morfologías similares a las anteriores como criterios genéticos o evolutivos.



## LISTA DE SIMBOLOS EMPLEADOS.

- $a$  Menor distancia posible entre dos unidades de crecimiento. Constante en la ecuación [V.42].
- $A$  Factor en la ecuación [IV.1] descrito en [IV.1.a].
- $A'$  Factor en la ecuación [IV.1.a].
- $A_i = 2\pi X_{si}/l$
- $b = x_s/\Lambda$
- $B$  Factor en la ecuación [IV.1] descrito en [IV.1.c].
- $c$  Concentración (fracción de masa).
- $c_A$  Fracción de masa del componente A.
- $c_B$  Fracción de masa del componente B.
- $c_i$  Fracción de masa del componente i.
- $c_{int}$  Concentración (en fracción de masa) en la interfase cristal solución.
- $c_o$  Concentración (fracción de masa) de equilibrio.
- $c_o(T_{int})$  Concentración de equilibrio a la temperatura  $T_{int}$  de la interfase.
- $c_\infty$  Fracción de masa (concentración) de soluto en la masa de la solución.
- $\Delta c_{dv}$  Caída de concentración correspondiente a la difusión de volumen.
- $\Delta c_{io}$  Diferencia entre las concentraciones de la interfase y la concentración de equilibrio a la temperatura  $T_{int}$  de la interfase.

- $C$  Factor descrito en la ecuación [IV.2.a].
- $C'$  Factor en la ecuación [IV.1.a] descrito en [IV.1.b].
- $C_o$  Fracción de superficie plana ocupada por unidades de crecimiento sepa radas.
- $d$  Longitud característica en el número de Reynolds.
- $D$  Difusividad.
- $D_{ij}$  Difusividad de  $i$  en  $j$ .
- $D_s$  Coeficiente de difusión (difusividad) de superficie.
- $D_v$  Coeficiente de difusión de volumen.
- $E$  Campo eléctrico.
- $\vec{f}$  Suma de todas las fuerzas exteriores en la ecuación [V.36].
- $F$  Constante de Faraday.
- $g_i$  Suma de todas las fuerzas externas por unidad de masa sobre el componente  $i$ .
- $\Delta G_{\text{deads}}$  Energía libre de activación necesaria para abandonar la capa de ad sorción.
- $\Delta G_{\text{desolv}}$  Energía libre de activación para entrar en la capa de adsorción.
- $\Delta G_R$  Energía libre de activación para la entrada de una unidad de crecimien to en un rincón de la superficie.

$\Delta G_{\text{sdif}}$  Energía libre de activación para la difusión de superficie.

$\Delta G_{\text{vdif}}$  Energía libre de activación para la difusión de volumen.

$h$  Parámetro dimensional  $= K_s (c_\infty - c_0)^{n-1} K_d^{-1}$ .

$J_A^*$  Flujo difusivo de A respecto a  $\vec{v}^*$ .

$J_C$  Flujo de crecimiento.

$J_D$  Flujo de disolución.

$J_i^*$  Flujo difusivo del componente i respecto a  $\vec{v}^*$ .

$J(x)$  Flujo difusivo de una especie en la dirección x.

$K$  Constante de Boltzmann.

$K_d$  Coeficiente de transferencia de masa.

$K_M$  Coeficiente medio de velocidad de crecimiento.

$K_g$  Constante de reacción de superficie.

$K_s$  Coeficiente de integración de superficie.

$K$  Constante en la ecuación [IV.23]  $(= \frac{K_d}{v_s^{0.5}})$

$K_L$  Constante de la isoterma de adsorción de Langmuir.

$l$  Distancia entre dos escalones equidistantes.

$l^*$  Distancia libre media en la solución.

$L$  Longitud del cristal.

$L_{ij}$	Coefficientes fenomenológicos de transporte.
$m$	Cantidad de materia.
$n^i$	Exponente en la ecuación [IV.13].
$n_A$	Flujo de masa total del componente A respecto a un sistema fijo de coordenadas.
$n_B$	Flujo de masa total del componente B respecto a un sistema fijo de coordenadas.
$n_i$	Flujo de masa total del componente $i$ respecto a un sistema fijo de coordenadas.
$n_s$	Flujo de masa total de soluto.
$n_{so}$	Número de equilibrio de unidades de crecimiento sobre la superficie.
$n(x,y)$	Densidad de soluto en superficie.
$N_o$	Número de equilibrio de unidades de crecimiento de soluto en el volumen de la solución.
$N(x,y)$	Densidad de soluto en volumen.
$P$	Presión.
$P_e$	Número de Peclet ( $= \frac{V_s L}{D_v}$ ).
$P_j$	Polarización del elemento $j$ .
$R_e$	Número de Reynolds. ( $= \rho_s V_s d / \mu$ ).

$s$	Número de espirales cooperantes (ecuación [IV.2b]).
$S_c$	Número de Schmidt. $(=\mu/\rho_s D_v)$ .
$S_h$	Número de Sherwood. $(=K_d \cdot d/D_v)$ .
$t$	Tiempo.
$T$	Temperatura absoluta.
$T_{int}$	Temperatura en la interfase cristal solución.
$T_\infty$	Temperatura en la masa de la solución.
$u$	Componente de la velocidad media $\vec{v}^*$ en la dirección $x$ .
$V_\infty$	Velocidad libre del flujo fuera de la capa límite (componente según la dirección $x$ ).
$v$	Componente de la velocidad media $\vec{v}^*$ en la dirección $y$ .
$\vec{v}^*$	Velocidad media de masa $(=\sum c_i \vec{v}_i)$ .
$\vec{v}_i$	Velocidad media de difusión del componente $i$ .
$V_c$	Velocidad lineal de crecimiento.
$V_{c_1}$	Velocidad de crecimiento de una cara perpendicular al flujo.
$V_{c_2}$	Velocidad de crecimiento de una cara paralela al flujo.
$V_{c_3}$	Velocidad de crecimiento de una cara en posición de sombra.
$V_f$	Velocidad de flujo de cristalización.

$V_s$	Velocidad lineal de la solución.
$V_\infty$	Velocidad libre del flujo fuera de la capa límite (componente según la dirección $y$ ).
$w^*$	$\vec{v}^*/V_s$
$w$	Componente de la velocidad media $\vec{v}^*$ en la dirección $z$ .
$x_s$	Distancia media de difusión de una unidad de crecimiento sobre la superficie.
$Z_j$	Valencia iónica del elemento $j$ .
$\alpha_{ij}$	Factores dependientes del sistema de referencia en [V.18] y [V.19].
$\Gamma$	Energía libre de borde de una unidad de crecimiento en un escalón.
$\gamma_j$	Variables de composición.
$\delta$	Espesor de la capa límite de difusión.
$\delta_H$	Espesor de la capa límite hidrodinámica.
$\delta_p$	Espesor de la capa límite de difusión para una capa paralela al flujo.
$\delta_s$	Espesor del halo de difusión de una cara en posición de sombra.
$\zeta$	Factor de retardo (ver ecuación [IV.2.c]).
$\eta_d$	Factor de efectividad de difusión de volumen.
$\eta_s$	Factor de efectividad de integración de superficie.
$\Lambda$	$= a \tau_{desolv} / \tau_{v.dif.}$

$\Lambda_s$	Coeficiente fenomenológico; $\Lambda_s = \frac{1}{2} a \tau_R / \tau_{sdif}$ .
$\mu$	Viscosidad dinámica.
$\mu_j$	Potencial químico del componente j.
$\nu$	Viscosidad cinemática.
$\mathcal{P}$	Tensor de presión.
$\rho$	Densidad de masa global.
$\rho_A$	Densidad de masa del componente A en un sistema binario.
$\rho_B$	Densidad de masa del componente B en un sistema binario.
$\rho_c$	Densidad del cristal.
$\rho_i$	Densidad de masa del componente i en un sistema multicomponente.
$\rho_s$	Densidad de la solución.
$\sigma$	Sobresaturación.
$\sigma_c$	Ver ecuación [IV.2.b].
$\sigma_{int}$	Sobresaturación en la interfase cristal solución ( $= \frac{c_{int} - c_o}{c_o}$ ).
$\sigma_{io}$	Concentración en la interfase cuando $V_s = 0$ .
$\sigma_\infty$	Sobresaturación en la masa de la solución.
$\sigma'_\infty$	Subsaturación en la masa de la solución.
$\tau_{deads}$	Tiempo de relajación para dejar la capa de adsorción.

- $\tau_{\text{desolv}}$  Tiempo de relajación para entrar en la capa de adsorción.
- $\tau_{\text{sdif}}$  Tiempo de relajación para hacer un salto difusional sobre la superficie.
- $\tau_R$  Tiempo de relajación para entrar en los rincones de los escalones.
- $\phi$  Potencial eléctrico.
- $\Omega$  Volumen molecular en el cristal.



## BIBLIOGRAFIA.

- ALEXANDRU, M.V.I.; 1969. "A macroscopic model for the habit of crystal grown - from solutions". Journal of Crystal Growth; 5, 115-124.
- AMELINCKX, S.; 1950. "Phenomenes de diffusion pendant La croissance et la dissolution des cristaux dans une solution". Journal Chimie - Physique, Tome 47, n°3-4, 208-212.
- BENNEMA, P.; 1969. "Volume and Surface diffusion". Journal of Crystal Growth, 5, 29-38.
- BENNEMA, P.; 1974. "Crystal Growth from solution: Theory and experiment". Journal of Crystal Growth, 24/25, 76-83.
- BENNEMA, P.; 1976. "Theory and experiment for crystal growth from solution: Implications for industrial crystallization". Plenum Press, New York and London, 91-112.
- BITEVA, I.M.; 1966. "The influence of pH in the habit of A.D.P crystals". Growth of crystals, Consultants Bureau, New York, 4, 16-20.
- BOURNE, J.R. and DAVEY, R.J.; 1976. "The role of solvent-solute interactions in determining crystal growth mechanisms from solution. I. The surface entropy factor". Journal of Crystal Growth, 36, 278-286.

BRU, L.; 1963. "Mecánica física". Librería Internacional Romo, Madrid.

BUCKLEY, H.E.; 1951. "Crystal Growth". J. Wiley and Sons, New York.

BURTON, W.K. and CABRERA, N.; 1949. "Crystal Growth and Surface Structure", -  
Part I and II. Discussions of Faraday Society, 5, 33-48.

BURTON, W.R., CABRERA, N. and FRANK, F.C.; 1951. "The growth of crystals and  
the equilibrium structure of their surfaces". Philosophical  
Transactions of the Royal Society, 243, 299-358.

CARDEW, P.T.; DAVEY, R.J. and GARSIDE, J.; 1979. "Evaluation of supersatura-  
tion in crystal growth from solution". Journal of crystal -  
Growth, 46, 534-538.

CARLSON, A.; 1958. "The fluid mechanics of crystal growth from solution".  
Growth and perfection of crystals, J. Wiley and Sons, New  
York, 421-426.

CARTIER, R.M.; 1957. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New  
York.

CLONTZ, N.A.; JOHNSON, R.T.; McCABE, W.L. and ROUSSEAU, R.W.; 1972. "Growth of  
magnesium sulfate heptahydrate crystals from solution". -  
Industrial and Engineering chemical Fundamentals, 11, 368-  
373.

- CODY, R.D. and SHANKS, H.R.; 1974. "A comparison of calcium sulfate dihydrate grown in clay gels and sodium silicate gels". *Journal of crystal growth*, 23, 275-281.
- CHERNOV, A.A.; 1975. "Surface morphology and growth kinetics". *Crystal growth and characterization*, North-Holland Publishing Co., 33-52.
- DEICHA, G.; 1955. "Les Lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Signification dans la genese des g<sup>^</sup>ites mineraux et des roches". Masson and Cie, Paris.
- DONAGHEY, L.F.; 1980. "Hydrodynamics of crystal growth processes". *Crystal Growth*, Pergamon Press, second Edition, 65-101.
- DOWTY, E.; 1976. "Crystal Structure and crystal growth: I. The influence of internal structure on morphology". *American Mineralogist*, 61, 448-459.
- Van der EERDEN, J.P.; BENNEMA, P. and CHEREPANOVA, T.A.; 1978. "Survey of Monte Carlo simulations of crystal surfaces and crystal growth". *Progress in Crystal growth and Characterization*, 1, 219-254.
- FRANK, F.C.; 1949. "The influence of dislocations on Crystal growth". *Discussions of Faraday Society*, 5, 48-54.
- FRANKE, W.; ITTYACHEN, M.A. and MOHANAN PILLAI, K.; 1979. "Scanning electron microscopic studies on different habits of gel grown doped

manganese carbonate crystals". *Pramana*, V.13, 293-297.

GARCIA-RUIZ, J.M.; PRIETO, M. y AMOROS, J.L.; 1979. "Sobre la influencia del transporte en la formación de caras curvas en cristales: II. Contrastación experimental". *Estudios Geológicos*, 35, 319-323.

GARCIA-RUIZ, J.M.; 1981. "Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida". Tesis, Universidad Complutense, Madrid.

GARSDALE, J.; 1971. "The concept of effectiveness factors in crystal growth". *Chemical Engineering Science*, 26, 1425-1431.

GARSDALE, J.; Van ROSMALEN, R.J. and BENNEMA, P.; 1975. "Verification of crystal growth rate equations". *Journal of crystal growth*, 29, 353-366.

GARSDALE, J. and MULLIN, J.W.; 1968. "Volume diffusion estimation". *Transactions of Institute of Chemical Engineering*, 46, 11-23.

GILMER, G.H.; GHEZ, R. and CABRERA, N.; 1971. "Coupled volume and surface diffusion". *Journal of Crystal Growth*, 8, 79-93.

GOLDSZTAUB, S.; 1968. "Role de la diffusion dans la croissance des cristaux a partir de solutions". *Croissance de composés minéraux monocristallins*, Masson and Cie, vol 2, 21-30.

GRIGOR'EV, D.P.; 1965. "Ontogeny of Minerals". Israel Program for Scientific translations, Jerusalem.

de GROOT, S.R.; 1968. "Termodinámica de los procesos irreversibles". Exedra, Editorial Alhambra, Madrid.

de HAAN, S.W.H.; MEEUSSEN, V.J.A.; VELTMAN, B.P.; BENNEMA, P.; Van LEEUWEN, C. and GILMER, G.H.; 1974. "Simulation of Crystal growth with special purpose computer". Journal of crystal growth, 24 25, 491-494.

HARTMAN, P.; 1953. "Relations between structure and morphology of crystals". Thesis, University of Groningen, The Netherlands.

HARTMAN, P.; 1956. "The morphology of zircon and Potassium dihydrogen phosphate in relation to the crystal structure". Acta Crystallographica, 9, 721-727.

HEMPEL, C.G.; 1973. "Filosofía de la Ciencia Natural". Alianza Editorial, Madrid.

KUHN, T.S.; 1963. "The function of dogma in scientific research". A.C. Crombie, Scientific Change, Heinemann, 347-369.

LEWIS, B.; 1980. "Nucleation and growth theory". Crystal Growth, second edition, Pergamon Press, 23-63.

- LUNAR, R. y SIERRA, J.; 1976. "Aplicaciones del microvideomat a la investigación de yacimientos minerales". Boletín Geológico y Minero; LXXX VII-III, 266-273.
- NENOU, D. and STOYONOVA, V.; 1979. "On the formation of non-singular faces in ice crystals". Journal of crystal growth, 46, 678-682.
- OHARA, M. and REID, R.C.; 1973. "Modeling crystal growth rates from solution". Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York.
- OTTENS, E.P.K.; 1973. Thesis. Technische Hogeschool Delft. The Netherlands.
- PETROV, T.G.; TREVIUS, E.D. and KASATKIN, A.P.; 1969. "Growing crystals from solution". Consultants Bureau, New York.
- PRIETO, M. y AMOROS, J.L.; 1978. "Velocidades de crecimiento y condiciones hidrodinámicas en la técnica de convección artificial". Estudios Geológicos, 34, 367-374.
- PRIETO, M.; GARCIA-RUIZ, J.M. y AMOROS, J.L.; 1979. "Sobre la influencia del transporte en la formación de caras curvas en cristales. I. Parte teórica". Estudios Geológicos, 35, 319-323.
- PRIETO, M. and AMOROS, J.L.; 1981. "On the influence of hydrodynamic environment on crystal growth". Bulletin de Mineralogie, 104, 114-119.

- PRIETO, M.; GARCIA-RUIZ, J.M. and AMOROS, J.L.; 1981. "Growth of calcite crystals with non-singular faces". Journal of Crystal Growth, - 52, 864-867.
- RACIONERO, L.; 1978. "Leonardo y las dos culturas". El Viejo Topo, Iniciativas Editoriales S.A., 22, 29-32.
- RIBET, J.L.; 1972. "Projet d'un centre de cristallogenese. Caracteristiques de quelques croissances cristallines". These, Universite des - Sciences et Techniques du Languedoc, France.
- RODRIGUEZ, R.; 1976 a. "Sobre la dependencia del hábito cristalino respecto de la hidrodinámica del medio en que crece un cristal referido al caso del NaCl". Acta Geológica Hispánica, t.XI, nº4, 93-95.
- RODRIGUEZ, R.; 1976 b. "Crystal Growth kinetics of sodium chloride from solution". Industrial crystallization, Plenum Press, New York, 187-199.
- RODRIGUEZ, R. y PRIETO, M.; 1981. "El marco físico de la morfología mineral". Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 2, 23-34.
- ROSENBERGER, F.; 1979. "Fundamentals of crystal growth I: Macroscopic equilibrium and transport concepts". Springer series in solid-state sciences, 5, Springer-Verlag, New York.

Van ROSMALEN, R.J.; BENNEMA, P. and GARSIDE, J.; 1975. "The influence of volume diffusion on crystal growth". Journal of crystal growth, 29, 342-352.

ROSMALLEN, G.M.; MARCHEE, M.G.J. and BENNEMA, P.; 1976. "A comparison of gypsum crystals grown in silica gel and agar in the presence of additives" Journal of crystal growth, 35, 169-176.

Van ROSMALEN, R.J.; 1977. "Crystal Growth process (the role of steps and of mass transfer in the fluid phase)". Thesis, Technische Hogeschool of Delft, The Netherlands.

SCHLICHTING, H.; 1968. "Boundary-Layer Theory", 6th ed. McGraw-Hill, New York.

SMOL'SKII, I.L.; 1980. "Possibilities of "in situ" X-ray topography in solution crystal growth investigation". 4-th International Specialises School on Crystal Growth, Suzdal, Vol II, 54-69.

SOLC, Z.; 1966. "Interferometric observation of crystal growth". Growth of crystals, Consultants Bureau, New York, Vol 5B, 46-48.

STOYANOV, S.; 1980. "Modern theory of nucleation". 4-th International Specialistes School on Crystal Growth, Suzdal, vol I, 46-55.

STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.; 1971. "The mechanism of crystal growth in relation to the production of flat faces". Journal of crystal growth, 9, 102-104.



- SUNAGAWA, I.; 1977. "Natural crystallization". Journal of Crystal Growth, 42, 214-223.
- TANNER, B.R.; 1976. "X-ray diffraction topography". Pergamon Press, New York.
- VALETON, J.I.P.; 1924. "Wachstum und anflösung der Kristalle". Zeitschrift für Kristallographie, 59, 135-169.
- VIDEIRA, C.; 1982. Tesis de Licenciatura, Facultad de C.C. Geológicas, Universidad Complutense, Madrid (en preparación).
- WILCOX, 1971. "The role of mass transfer in crystallization processes". Preparation and properties of solid state materials, Marcel Dekker, New York, vol 1, 37-52.